

ISTITUTO BOTANICO DELLA UNIVERSITÀ
LABORATORIO CRITTOGAMICO
P A V I A

ATTI

SERIE 5

VOLUME VII (1)

CIFERRI R. — Recenti progressi italiani nel campo degli
anticrittogamici.

P A V I A
TIPOGRAFIA DEL LIBRO
1946

Indice dei fascicoli pubblicati nella Serie V

Volume I (364 pagg.), 1943-44. Completo con indice L. 330.—

- Vol. I (1) CIFERRI R. — Relazione sull'attività del R. Laboratorio Crittogamico e del R. Osservatorio Fitopatologico durante l'anno 1942 (pagg. 1-84), 1943 L. 80.—
- Vol. I (2) CIFERRI R., BALDACCİ E., BARBENSİ E., CAVALLI L., GAL-
LINA G. — Indagini tossicometriche sugli anticrittogamici.
• I-X (pagg. 85-214), 1943 L. 100.—
- Vol. I (3) BALDACCİ E., CIFERRI R. — Studi sulla « stretta » del frumento. I (pagg. 215-276), 1944 L. 50.—
- Vol. I (4) CIFERRI R. — Relazione sull'attività del R. Laboratorio Crittogamico, dell' Osservatorio Fitopatologico e del Centro Studi Anticrittogamici durante l'anno 1943 (pagg. 277-364) L. 100.—

Volume II

- Vol. II (1) GIAÇOMINI V., ARIETTI N. — Studi sulla flora e vegetazione delle Prealpi Lombarde. I-III (pagg. 1-120), 1943 L. 120.—
- Vol. II (2) CIFERRI R. — Osservazioni ecologico-agrarie e sistematiche su piante coltivate in Etiopia (*Guizotia*, *Linum*, *Avena*, *Sorghum*, *Eragrostis*, *Eleusine*, *Pennisetum*, *Hordeum*, *Triticum*) (pagg. 121-232), 1944 L. 150.—

Volume III

- Vol. III (1) REDAELLI P., CIFERRI R. — Relazione sul primo quinquennio di attività (1938-1943) del Centro di Micologia Umana e Comparata (pagg. 1-90), 1943 L. 90.—
- Vol. III (2) CIFERRI R., REDAELLI P., DOMENICI F. — La microflora del cadavere umano. I (pagg. 91-136), 1943 L. 90.—
- Vol. III (3) BALDACCİ E. — Contributo alla sistematica degli Attinomiceti. X-XVI.
COLONNELLO F. — Il *Geotrichum candidum* quale ospite dell' organismo umano (pagg. 137-224), 1944 L. 60.—

Volume IV

- Vol. IV (1) ARIETTI N. — La flora della Valle Camonica (pagg. 1-178), 1944 L. 200.—

FACOLTÀ AGRARIA E FORESTALE DELLA R. UNIVERSITÀ - ASSOCIAZIONE
DEI LAUREATI IN SCIENZE AGRARIE - ACCADEMIA DEI GEORGOFILI

Prof. RAFFAELE CIFERRI

DIRETTORE DEL LABORATORIO CRITTOGAMICO ITALIANO - UNIVERSITÀ DI PAVIA

RECENTI PROGRESSI ITALIANI NEL CAMPO DEGLI ANTICRITTOGAMICI

**Relazione generale al Convegno Agrario Italo-Americano
Firenze - 25-29 gennaio 1946**

Estratto dal volume

Atti del Convegno Agrario Italo-Americano

FIRENZE
TIPOGRAFIA « L'IMPRONTA » S. r. l.

1946

RECENTI PROGRESSI ITALIANI NEL CAMPO DEGLI ANTICRITTOGAMICI

Relazione del Prof. RAFFAELE CIFERRI

Direttore del Laboratorio crittogamico italiano. - Università di Pavia.

INTRODUZIONE

Le vicende della lotta contro le malattie delle piante, in Italia e durante gli anni di guerra, sotto la visuale degli anticrittogamici all'uopo adottati, si può riassumere facilmente.

L'Italia entrò in guerra nel 1940, allorchè la campagna antiperonosporica della vite era già avanzata. Nel 1941 si possedevano ancora scorte di rame (Cu) sufficienti a coprire circa i due terzi del fabbisogno nazionale; in fatto di zolfo (S), in cui l'Italia è largamente autosufficiente, la piena efficienza dei trasporti permise un normale rifornimento interno. Ma già in precedenza il compianto Casale aveva iniziato lo studio e la preparazione, su scala sperimentale, di quella sua poltiglia cuproferrocitrica che, ulteriormente perfezionata, sostenne gran parte del peso della lotta antiperonosporica tra il 1942 e il 1945.

Nel 1942 le scorte di Cu metallico erano talmente esigue e la « fame » di questo metallo per usi bellici tanto acuta da portare a drastiche riduzioni nel suo consumo in ogni settore, ad una vasta sua surrogazione, ed alla requisizione delle scorte domestiche e di bronzi sacri, ecc. In relazione al fabbisogno per uso anticrittogamico, si addivenne all'adozione dei prodotti contenenti, in media, l'8%, ed è stato questo, forse, l'anno più felice per lo studio e la sperimentazione di prodotti anticrittogamici a tenore ridotto di Cu.

Il prolungarsi della guerra, acuendo la carenza di Cu, impose lo studio, la sperimentazione e — su scala più o meno vasta — l'adozione di preparati anticrittogamici a tenore ridotto o ridottissimo di questo metallo, o addirittura di anticrittogamici microcuprici ed acuprici, impiegati soprattutto nel 1943 e nel 1944.¹

¹ Seguendo una classificazione degli anticrittogamici in base al loro tenore medio in Cu, all'incirca sanzionata dall'uso, nel corso di questa relazione distingueremo gli :

anticrittogamici ad altissimo tenore :	oltre il 32 %	di Cu
» ad alto tenore :	dal 25 al 32 %	» »
» a tenore normale :	dal 24 al 16 %	» »
» a tenore ridotto :	dal 15 all' 8 %	» »
» a tenore ridottissimo :	dal 7 al 5 %	» »
» microcuprici :	dal 4 all' 1 %	» »
» acuprici :	dal 0,9 allo 0,0 %	» »

Durante il 1945, la mancanza quasi totale di materie prime per la preparazione degli anticrittogamici, la completa disorganizzazione dei trasporti, e tutto il complesso delle cause connesse con gli ultimi mesi della guerra e la fine delle ostilità, han fatto sì che, nelle regioni d'occupazione tedesca, al fabbisogno degli anticrittogamici si sopperisse alla meglio con le scorte locali accumulate negli anni precedenti. Ma, ove poterono, gli agricoltori cercarono di provvedere per conto loro, con una fabbricazione domestica di CuSO_4 , aiutata anche da fabbrichette clandestine, partendo da utensili di cucina in rame sottratti alle requisizioni, e — soprattutto — dalle monete spicciole di bronzo, anche per il divario crescente tra valore nominale del numerario metallico e valore effettivo della loro lega; ciò che, del resto, si era fatto anche negli anni precedenti. Nelle regioni liberate, le Nazioni Unite vennero incontro, entro certi limiti, agli agricoltori per il loro fabbisogno in fatto di anticrittogamici.

Con l'occupazione della Sicilia da parte degli Alleati, nel frattempo, era venuta a mancare la maggiore sorgente di S anche per uso anticrittogamico, mentre l'ascendere della guerra lungo la Penisola, le requisizioni da parte dei tedeschi occupanti il Settentrione e la progressiva disorganizzazione dei trasporti, rendeva sempre più difficile ed aleatorio il rifornimento di S dalle miniere dell'Italia Centrale. Per questo, la deficienza di S del 1943 è divenuta seria nel 1944, e grave nel 1945, proprio allorquando le favorevoli condizioni stagionali ponevano in prima linea, tra le ampelopatie, l'oidio.

In questi ultimi anni, per fortuna della viticoltura (ed in genere della frutticoltura) italiana, si è realizzato un fatto unico nella storia della cultura della vite, dall'avvento della peronospora ad oggi; per almeno *tre annate consecutive, questa malattia è stata praticamente assente dai vigneti italiani*, contro ogni attesa e, possiamo dirlo, oltre ogni speranza.¹ Questo, però, ha fatto anche nascere infondate speranze, nel senso che preparati praticamente costituiti di potere anticrittogamico, sembrarono avere qualche efficacia nella protezione di quelle ridottissime epidemie (per lo più tardive, sporadiche e localizzate) che possono apparire anche in annate di debolissima peronosporizzazione.

Incidentalmente la mancanza di una normale, media epidemia peronosporica durante queste ultime tre annate, s'è vero che ha fomentato talvolta illegittime speranze da parte di inventori e produttori di anticrittogamici,

¹ Naturalmente fanno eccezione le più o meno ridotte plaghe ove, per particolari condizioni d'ambiente, la peronospora è endemica, e delle epidemie su scala discreta o notevole si realizzano tutti gli anni. Se queste aree non sono tali da incidere, praticamente, sulla produzione viticola globale, offrono, d'altro canto, la possibilità di una sperimentazione continuativa, da un anno all'altro, degli anticrittogamici. Gran parte delle conclusioni pratiche circa l'efficacia dei nuovi anticrittogamici proposti in quest'ultimo triennio, è basata appunto sui dati ottenuti in tali plaghe.

oltre ad alleviare l'onere della viticoltura di guerra, ha incoraggiato i più seri ricercatori a persistere nello studio di anticrittogamici, in cui il diminuito tenore di Cu fosse compensato da un'esaltazione dell'efficacia. Infatti, una qualche grave e generalizzata epidemia di peronospora (che talvolta, com'è noto, non può essere completamente dominata nemmeno dalla Poltiglia Bordoiese contenente l'1 o il 2 % di CuSO_4) avrebbe portato alla conclusione che, nella prevenzione della peronospora, solo normali od alti tenori di Cu siano efficaci per la difesa della vite.

Nel campo dei prodotti contro la carie del frumento, sin dal 1941, la deficienza di Cu è stato un fattore decisivo per l'orientamento verso i prodotti mercuriorganici, del resto già entrati nell'uso. Ma negli ultimi due anni anche le scorte di mercurio (Hg) si sono rarefatte, o la distribuzione dei prodotti è divenuta aleatoria, o — per ragioni contingenti — il trattamento anticarie non è stato eseguito da parte degli agricoltori. Come conseguenza, la carie da *Tilletia* spp., che era una malattia quasi scomparsa dalle messi a frumento, è riemersa quale la più grave tra quelle dovute a parassiti fungini.¹ Ciò ha persuaso definitivamente gli agricoltori della necessità di una lotta preventiva e continuativa contro la carie del frumento.

S'è vero che si è pagata troppo cara, anche sotto il nostro limitato angolo visuale, la guerra potrà essere stata un fattore di progresso, con la persuasione che la Poltiglia Bordoiese non è un rimedio preventivo ineguagliabile contro la peronospora della vite, e che con tenori minori di Cu di quanto non contenga la Poltiglia all'1 % di CuSO_4 , si possono — o si potranno — raggiungere eguali risultati; ciò che, del resto, non era se non un proseguire nella via a suo tempo aperta dall'impiego degli ossicloruri di Cu al 16 % di questo metallo.²

Ma soprattutto ha convinto della necessità di riprendere e continuare in pieno lo studio degli anticrittogamici assieme allo studio delle malattie delle piante, incluse quelle, come la peronospora della vite, che si credevano completamente note. Poichè è d'uopo affermare che, dopo il fervore di ricerche fiorite tra il 1885 ed il 1900 circa, la sicurezza di aver trovato nella Poltiglia Bordoiese 1 : 1 : 100³ l'anticrittogamico ideale (se non una specie di panacea universale contro le malattie delle piante da parassiti fungini), con il Cu accessibile a chiunque e sempre, in quantità illimitata e a prezzi moderati,

¹ In singoli appezzamenti, l'incidenza della carie del frumento ha superato anche il 50 %, con una media, nella Pianura padana, che può ritenersi non lontana da una decurtazione del 10 % del raccolto.

² Seguendo l'uso corrente, indichiamo con 24, 16 ed 8 % le quantità di Cu che, in realtà, sarebbero da riferire a 0,240, 0,160 e 0,080 %.

³ Seguendo l'uso, invalso, del rapporto 1:1:100 la prima cifra indica le parti in peso di CuSO_4 ; la seconda di calce e la terza d'acqua.

aveva praticamente preclusa — in Europa almeno — la via alla ricerca di formule più economiche con una all'incirca eguale garanzia d'efficacia; e allo stesso modo aveva scoraggiato gli studi sulla biologia della peronospora della vite, e delle altre pandemie controllate a mezzo del Cu.

Anche la sperimentazione degli anticrittogamici e delle modalità d'impiego per la loro maggiore efficacia, dopo il magnifico esempio di un'indagine collettiva, eseguita da tutti gli Istituti italiani di sperimentazione sotto gli auspici dell'allora Ministero dell'Agricoltura, Industria e Commercio, quale fu quella del 1886-1888 (che fece testo nel mondo intero), era ridotta all'iniziativa di pochi ricercatori isolati, dotati di scarsi mezzi, e senza nessun speciale riconoscimento agli effetti dei risultati conseguiti. La necessità di giungere nel più breve tempo possibile — e di regola nello spazio di un anno — a risultati concreti circa il giudizio di efficacia, sia pure in via preliminare, degli anticrittogamici di nuova fabbricazione, ha obbligato non solo alla ripresa di una sperimentazione collettiva e centralizzata dal Ministero dell'Agricoltura e delle Foreste, ma anche all'adozione di metodi standardizzati per l'accertamento, preliminare e successivo, dell'efficacia degli anticrittogamici stessi.¹

LA NECESSITÀ DI UNA STANDARDIZZAZIONE DEI CONTROLLI E L'APPORTO DEGLI ISTITUTI DI SPERIMENTAZIONE AGRARIA

La Commissione di cui in precedenza, molto opportunamente, stabiliva che le prove di *campagna o aziendali*, fossero precedute da *prove di laboratorio e parcellari*, eseguite e controllate con tutto rigore; ma non specificava di quale natura dovessero essere queste ultime. Stabiliva inoltre — e più volte ribadiva — che tali sperimentazioni dovevano essere pluriennali, e in ogni caso durare « mai meno di cinque anni ».² Senonchè tali norme — eccellenti per i tempi di pace — urtavano contro la necessità di dover scegliere imme-

¹ Un'apposita Commissione di sei membri del Consiglio Superiore dell'Agricoltura fissò, in maniera dettagliata, le norme da seguire circa la sperimentazione anti-peronosporica, secondo uno schema uniforme di lavoro. Il complesso di queste norme urtò spesso contro le difficoltà inerenti alle condizioni contingenti della sperimentazione, e la necessità di trarne delle deduzioni di valore immediato. Inoltre varie delle condizioni di sperimentazione proposte dalla Commissione erano inattuabili senza una preparazione previamente effettuata e da lunga mano. Ma è indubbio che il referto della Commissione servì a dare, alla sperimentazione ufficialmente istituita, una certa organicità, ed a fissarne i caposaldi.

² Cinque anni rappresentano una cifra limite, se si considera che la Poltiglia Boroletese — la cui efficacia ci appare oggi probativa come quella di nessun altro anticrittogamico — impiegò dal 1883 al 1888 per affermarsi in Italia, e gli ossicloruri di Cu abbisognarono di almeno il doppio del tempo.

diatamente, tra la serie dei prodotti anticrittogamici presentati alle prove ufficiali di efficacia, quelli da mettere in lavorazione per la campagna antiperonosporica dell'anno successivo. Inoltre il flusso dei nuovi anticrittogamici minacciava di sommergere l'opera degli sperimentatori, rendendo impossibile quell'attento controllo richiesto dalle prove aziendali.

Dopo qualche parziale tentativo effettuato, in questo senso, dalla Stazione di Patologia Vegetale di Roma (cui spetta il merito di aver precorso in Italia l'adozione dei moderni metodi di controllo degli anticrittogamici) parve opportuno creare un'istituzione « ad hoc »; sorse così, accanto al glorioso Laboratorio Crittogamico di Pavia (il primo del genere, essendo stato fondato nel 1871) il *Centro di Studi sugli Anticrittogamici* (C.S.A.) avente gli scopi specifici e immediati:

a) di creare un'attrezzatura adeguata per il primo controllo della efficacia, in laboratorio, degli anticrittogamici, studiandone i metodi adeguati, a norma del referto della Commissione di cui in precedenza;

b) di creare, parallelamente, un'attrezzatura adeguata per le prove parcellari indicate dalla Commissione di cui sopra, ma tali da essere eseguite in qualunque stagione, su viti appositamente allevate in serra ed atte ad essere infettate con peronospora.¹

La schedula di lavoro del C.S.A. importava, dunque, l'applicazione della tecnica di laboratorio per il controllo « in vitro » dell'efficacia, per una prima selezione, e la prova del potere preventivo contro la peronospora su viti allevate in serra, quale un ulteriore e più diretto vaglio, a complemento e a conferma del primo, oppure qualora il precedente non fosse stato, per qualsiasi ragione, attendibile.²

Alla completa ed in gran parte originale attrezzatura del C.S.A. (che avremo occasione più volte di citare, nel corso di questa relazione, anche per risultati inediti ivi conseguiti) si è affiancata l'adozione di un'attrezzatura parziale ed atta a prove di minor precisione, oltrechè da parte della Stazione di Patologia Vegetale di Roma, anche dalla Stazione di Viticoltura ed Enologia di Conegliano Veneto e dell'Istituto Tecnico Agrario specializzato in Viticoltura ed Enologia di Alba, i cui risultati globali sono stati presi in considerazione dal Ministero dell'Agricoltura e delle Foreste in relazione alle sperimentazioni ufficiali eseguite sotto gli auspici del Ministero stesso.

¹ Alla realizzazione dell'apparecchiatura validamente concorsero il Dott. E. Pagli, della Società "Rumianca", e la Ditta Terzano di Milano. Per la taratura degli apparecchi e l'esecuzione delle prove prestò il suo costante aiuto il Prof. E. Baldacci.

² Il saggio « in vitro » con il metodo McCallan modificato, in uso nel C.S.A., usando come fungo-teste un ceppo monogenetico di *Alternaria* tipo *tenuis*, non pare essere attendibile se non per il controllo di anticrittogamici cuprici al più a tenore ridotto di Cu. Per anticrittogamici contenenti una minore percentuale di Cu o privi di Cu, occorre impiegare dei funghi-teste di diversa sensibilità, rispetto alla specie suindicata.

La ragione d'essere dell'opera di questi Istituti sperimentali — segnatamente del C.S.A. — nei riguardi dei controlli di efficacia degli anticrittogamici val forse la pena di essere illustrata con qualche maggiore dettaglio.

Una delle continue e fondamentali conquiste del progresso tecnico, in ogni campo di applicazioni, è quella del sempre più preciso ed esattamente riproducibile controllo di un qualsiasi prodotto naturale o dell'attività umana, sia esso un composto chimico che un apparecchio. La condizione essenziale per il miglioramento di un prodotto è quella di valutarne con la massima precisione le caratteristiche, e per tale valutazione è necessario «standardizzarne» accuratamente i metodi di misura.

Per gli anticrittogamici, sino a dieci o quindici anni or sono, i metodi di controllo dell'attività anticrittogamica globale erano del tutto empirici, essendo basati su esperienze di campagna più o meno ampiamente ripetute sotto varie condizioni naturali, interpretando, quindi, i risultati finali con una valutazione sintetica e globale, basata sull'apprezzamento degli osservatori più che su accertamenti obbiettivi. Se dopo un ragionevole numero d'anni di prove in ambienti diversi, l'anticrittogamico sortiva gli effetti desiderati, il prodotto poteva dirsi collaudato.

Ma le difficoltà che involve questo metodo empirico di apprezzamento sono estremamente numerose, e tanto maggiori e più gravi quanto minore è il numero delle prove, la loro durata e quanto meno uniformi le condizioni del saggio.¹

Quali sieno le difficoltà che si oppongono ad una esatta valutazione dell'effetto anticrittogamico di un prodotto sperimentato in pieno campo, non è facile dire, poichè non ci risulta ne sia stata effettuata una precisa analisi; ma molte d'esse sono intuitive. A nostro avviso quelle fondamentali sono le seguenti:

1) la valutazione pratica è chiara ed evidente solo nei due casi estremi in cui l'anticrittogamico manca del tutto d'efficacia od ha un'efficacia completa. In tutti i casi intermediari, in cui si ha una qualche azione, non si han-

¹ Un esempio classico sta nel fatto che l'adozione pratica della Poltiglia Bordolese fu ritardata di due anni, dopo l'osservazione di Millardet dell'ottobre 1882, in quanto le annate 1883 e 1884 furono di scarsa peronosporizzazione, e solo nel 1885 vi fu un'infezione di tale diffusione da poter convincere dell'efficacia antiperonosporica delle poltiglie cuprocalciche.

Malgrado l'evidenza della necessità che si stabilisca una tecnica, ben studiata ed uniforme, di saggio degli anticrittogamici, i primi tentativi — che datano dal 1910-11 — non ebbero quasi seguito, ed è dal 1930 in poi che si sono seriamente ripresi in esame fuori d'Italia.

Oggi, a ragion veduta, questo ritardo ci appare tanto più strano in quanto l'entomologia agraria aveva prevenuta, entro certi limiti, la patologia vegetale negli studi di tossicologia degli insetticidi, che pur offrono difficoltà forse ancora maggiori di quelli degli anticrittogamici.

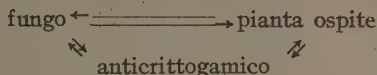
no elementi sufficienti per stabilirne il grado d'efficacia, a parte il molto e noioso lavoro che importa le computazioni di centinaia di piante e migliaia di foglie e di grappoli per campo.¹

2) L'efficacia di un anticrittogamico è la risultante di varie caratteristiche del prodotto, che si influenzano a vicenda, migliorando la difesa contro il parassita o menomandola. Poichè il metodo del controllo in campo porta solo, al più, al giudizio globale finale del grado di efficacia, se questa non è totale, non si hanno elementi onde migliorare il prodotto stesso, attenuandone le caratteristiche difettose ed esaltandone quelle favorevoli.

Così una bassa adesività e una bassa bagnabilità (e in minor grado, una cattiva sospensività) possono annullare un buon potere anticrittogamico iniziale; e viceversa, una modesta efficacia anticrittogamica iniziale, può portare ad un buon prodotto se tale potere persiste a lungo.

Ma l'analisi di ciascuna di queste caratteristiche dell'anticrittogamico non può effettuarsi se non in laboratorio, scindendole e studiandole separatamente.

3) L'efficacia di un anticrittogamico è egualmente la risultante della sua azione sul fungo e della sua azione sulla pianta ospite, sì che — in ultima analisi — è il risultato di un equilibrio biologico ternario complesso:



Tale delicato equilibrio non è, di regola, analizzabile nei risultati globali che si osservano in pieno campo e che rappresentano la sommatoria delle interazioni negative e positive. In particolare sono mal valutabili le azioni nocive (specie tossiche) e quelle oligotrofiche dell'anticrittogamico sulla pianta ospite, ed i conseguenti riflessi sulle interrelazioni della coppia biologica ospite + parassita, che possono convergere verso una esaltazione della difesa dal parassita o verso un'attenuazione.

4) Le variabili che incidono sulla valutazione dell'attività di un anticrittogamico, sia nel sopravvalutarla che nel sottovalutarla.

È persino difficile elencare queste variabili, che, fondamentalmente, possono riportarsi sia alla pianta ospite, sia al fungo, che al loro complesso, e sui quali incide il trattamento anticrittogamico.

¹ Osservazioni portate dal C.S.A. su centinaia di foglie con macchie di peronospora [cfr. Gallo V. e Baldacci E. (1944), Atti Ist. Bot. Lab. Critt. Univ. Pavia, V,

5 (1), 145] han dimostrato che dei tre rapporti $\frac{N. \text{ foglie infette}}{N. \text{ foglie totali}}$ $\frac{N. \text{ macchie}}{N. \text{ foglie infette}}$ $\frac{N. \text{ macchie}}{N. \text{ foglie totali}}$ solo il primo è costantemente applicabile.

Con tali variabili, eccessive come numero e troppo diverse per la loro natura, i mezzi di valutazione dell'efficacia di un anticrittogamico si riducono a ben poca cosa:

- a) la resa in tonnellaggio del prodotto;
- b) qualche sua caratteristica organolettica e di composizione chimica;
- c) l'apparizione di qualche fatto patologico (ad esempio defoliazioni, malformazioni, atrofie, ecc.);
- d) lo sfasamento nella comparsa di fenomeni fisiologici normali con la stagione (ad esempio: emergenza di antociani, lignificazioni, ecc.), tanto meno esattamente valutabili, in quanto, di regola, non si conoscono i rapporti esatti tra le cause e questi effetti.¹

A tutto ciò si aggiunga, infine, che la comparazione dell'efficacia di un anticrittogamico dovrebbe effettuarsi in presenza di tre testimoni: a) la pianta completamente indifesa dal parassita; b) quella completamente difesa, e c) quella difesa con Poltiglia Bordoiese ad una percentuale di Cu metallico eguale a quello del prodotto in saggio, ciò che implica un triplice lavoro di controllo, nonchè l'assommarsi di incognite nei tre testimoni.

Se malgrado tali difficoltà — quasi insormontabili — si è giunti a risultati concreti, in questi sessant'anni di lavoro, ciò si deve solo al ripetersi di infinite prove nelle varie condizioni di tempo e di luogo, che hanno condotto ad un criterio medio finale, empirico ma attendibile. Ma non è sempre possibile attendere degli anni e moltiplicare senza fine le prove onde giungere, a tentoni, ad accertare la efficacia di un prodotto, a parte il fatto che una lenta tecnica di controllo, quale questa, è poco consona al rapido ritmo della vita odierna.

Da tutte le considerazioni precedenti è sorta la tecnica dello studio in laboratorio del potere anticrittogamico di un composto o di una miscela, che assume i due diversi aspetti di cui in precedenza:

1) controllo «in vitro», sotto condizioni del tutto artificiali — ma schematizzate e facili a riprodurre, sempre identiche — che danno una base convenzionale, ma uniforme. È questo un *metodo di valutazione relativa* in quanto comparativa, riferendosi sempre ad anticrittogamico-tipo, che serve da «modello» rispetto a quelli in saggio;

2) controllo «in vivo» sotto condizioni che si accostano a quelle naturali ed ottimali per lo sviluppo della malattia — e che si possono riprodurre in maniera all'incirca uguale — ove l'uniformità è minore, ma la base non è convenzionale. È questo un *metodo assoluto di valutazione*, in quanto

¹ Così ad esempio, un dato che potrebbe essere fondamentale nella valutazione dei danni apportati da un parassita (e quindi dell'efficacia della protezione anticrittogamica) non è quasi mai tenuto in considerazione: l'incremento unitario del peso secco della pianta parassitata di fronte a testimoni non infetti.

esprime il potere effettivo di difesa dell'anticrittogamico, anche indipendentemente dal modello offerto dall'anticrittogamico-tipo.

Il C.S.A., sorto dunque per le necessità create dalla guerra (per cui la mancanza di Cu aveva portato sul mercato molti surrogati di valore dubbio per la prevenzione della peronospora della vite) ha dimostrato pienamente l'opportunità di continuare a vivere ed a lavorare anche in tempo di pace, ampliando le sue finalità, particolarmente per :

1) Perfezionare ulteriormente e standardizzare i metodi di controllo e l'efficacia di preparati anticrittogamici e fungicidi, sia con metodi di laboratorio, sia conservando in vita ceppi di peronospora allevati su viti in serrette opportunamente allestite allo scopo, onde effettuare infezioni artificiali in ogni stagione.

2) Continuare ed approfondire le indagini sul meccanismo biochimico dell'azione fungistatica e fungicida del Cu, di altri metalli, di sostanze organiche, e di sostanze ad azione attivante.

3) Proseguire ed approfondire le indagini sui complessi cuprocalcici della Poltiglia Bordolese e di complessi analoghi.

4) Continuare gli studi sulla biologia della peronospora della vite, sia in rapporto alla resistenza dei vitigni, sia alla virulenza del fungo patogeno, che alle condizioni ecologiche le quali incidono sul complesso vitigno + fungo, estendendoli ad altre malattie della vite e delle più importanti piante coltivate.

5) Continuare le indagini statistiche e la loro espressione anche matematica sull'incidenza della peronospora sulle viti ed i danni loro apportati, estendendo tali indagini ad altre malattie di piante coltivate.

È così che, oggi, non cade più nel vuoto l'ammonimento dei primi studiosi di tecnica del controllo dei fungicidi: « il progresso nella scoperta di nuovi anticrittogamici o nelle favorevoli modificazioni di quelli noti sarà lento sinchè non si adotterà una tecnica con la quale le proprietà anticrittogamiche delle diverse sostanze non potranno essere studiate in laboratorio » (Wallace, Blodgett e Hesler, 1911).

I CRITERI INFORMATIVI GENERALI DEI NUOVI ANTICRITTOGAMICI

L'esperienza di questi anni di guerra ha mostrato che sotto l'8 % di Cu, quale che ne sia la composizione, un anticrittogamico è incapace di far fronte ad una normale, media infezione peronosporica, ma che forse è possibile, esaltandone o prolungandone l'efficacia, scendere a tassi di Cu compresi, probabilmente, tra il 12 e il 16 %.¹

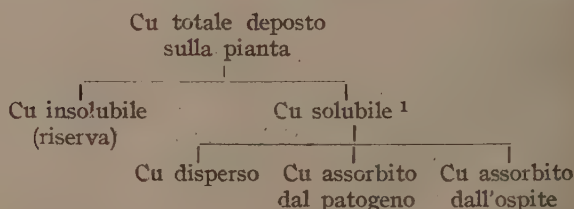
¹ Questo non è, in fondo, se non la logica prosecuzione nella progressiva riduzione del tenore di Cu, per cui dalle Poltiglie Bordolese primitivamente usate in Fran-

La ricerca di formule di anticrittogamici a tenore modesto di Cu parte dall'universale ammissione che tutte le esperienze effettuate sino ad oggi dimostrano che *le soluzioni cupriche sono tossiche per il fungo della peronospora della vite alle concentrazioni di $0,3-3.10^{-6}$* . Il problema della protezione della vite dalla peronospora consiste dunque nel trovare una poltiglia cuprica atta a solubilizzarsi nell'acqua che bagna gli organi suscettibili di infezione, con una concentrazione di Cu almeno eguale al valore superiore. Tale erogazione di Cu in soluzione dev'essere, oltrechè costante nella concentrazione (alla soglia minima utile), in forma tale che il metallo possa essere assunto dal citoplasma del fungo parassita.

D'altro canto, i risultati della moderna sperimentazione circa l'effetto fungistatico e fungicida portano ad ammettere:

- 1) che la concentrazione del Cu in soluzioni è indipendente dal residuo totale insolubile presente sulla foglia;
- 2) ch'è egualmente indipendente all'incirca, da altri fattori che non siano la quantità d'acqua e l'attività dell'agente solubilizzante;
- 3) che l'agente di solubilizzazione di gran lunga più importante — se non il solo importante — è un qualche principio secreto dal fungo parassita, in modo che il ritmo di solubilizzazione del Cu è, per così dire, automatico: a maggior carica d'infestazione corrisponde una maggiore solubilizzazione, nei limiti delle cariche normali.

Schematizzando, il destino del Cu totale deposto sulle piante irrorate con un anticrittogamico cuprico, si può tracciare il seguente schema:



Esaminiamo ora brevemente la sorte del Cu deposto sulle foglie del suscetto (ospite) nelle varie frazioni di cui allo schema precedente, considerando, quale anticrittogamico-tipo, la Poltiglia Bordoiese 1:1:100.

cia, contenenti 6 kg. di CuSO_4 per Hl., nel 1887 si era scesi da 5 a 3 kg., per poi stabilizzarsi intorno ad 1 kg., e scendere sino al 16 % di Cu, in Italia e altrove, con i vari derivati cuprici clorurati del tipo ossicloruro di Cu, ossicloruro tetraramico ed ossicloruro doppio di Cu e Ca.

¹ Agli effetti del nostro ragionamento, identifichiamo il Cu solubile con il Cu onizzato, assorbibile dal patogeno.

Dati da varie fonti, oltrechè del C.S.A., dimostrano che, del Cu totale, la solubilizzazione media è di circa il 20 %, il restante (Cu insolubile) perdendosi sia per dilavamento che per polverizzazione e graduale distacco del precipitato dalle foglie.¹

Sotto condizioni sperimentali di una fortissima carica fungina (quale può ottenersi, ad esempio, con spore di *Tilletia* o di *Ustilago* agitate in soluzioni cupriche) si ha la fissazione da parte delle cellule del patogeno, in media, del 50 % del Cu solubile; in conseguenza di ciò il *coefficiente di utilizzazione* è, di norma, eguale al 10 % del Cu totale deposto sulle foglie.

Almeno, dunque, il 90 % del Cu distribuito per nebulizzazione sulle piante va disperso, e di solito di più; ai nostri effetti non consideriamo il Cu assunto dal suscetto, che rappresenta una frazione assai piccola del totale, e comunque notevolmente inferiore all'1 %. Ne risulta che un incremento del Cu insolubile, se teoricamente rappresenta la salvaguardia per la prevenzione di future infezioni, in pratica, entro i limiti normali di impiego, tale efficacia futura è molto più limitata di quanto non appaia a prima vista.

Un migliore impiego del Cu per uso anticrittogamico pare dunque potersi ottenere cercando di elevare il coefficiente di utilizzazione:

- 1) diminuendo le dispersioni del Cu insolubile;
- 2) aumentando l'efficacia del Cu solubile, sia per una più rapida che per una maggiore assunzione del metallo da parte del patogeno, sia ancora, forse, esaltando l'attività del Cu in modo che ad un eguale potere fungistatico e fungicida corrisponda un più piccolo rapporto tra peso del patogeno e peso del Cu assorbito.²

La diminuzione delle dispersioni si ha aumentando l'adesività del deposito insolubile, in condizione di massimo potere ricoprente e bagnante.

- 3) Favorendo l'assorbimento del Cu da parte della pianta ospite sino al limite che comporti la massima esaltazione del metabolismo.

La condizione 1) è relativamente facile a realizzare, poichè una diminuzione delle dispersioni del Cu insolubile si ha aumentando l'adesività del deposito, in condizioni di eguale — e massimo — potere ricoprente.

¹ Vi sarebbe inoltre da tener conto che il precipitato insolubile è, dopo un certo tempo, tanto meno atto ad essere solubilizzato quanta maggiore è la sua età.

² Naturalmente è necessario che la concentrazione della soluzione cuprica sia costantemente uguale almeno alla soglia minima d'efficacia, ciò che ordinariamente si verifica. Probabilmente non è frequente il caso per cui la carica del patogeno è tale da portare ad una emunzione dei Cu-ioni della soluzione più rapida che il ripristino della concentrazione minima letale. A buon conto si può prevenire questa situazione favorendo una solubilizzazione del Cu insolubile (o trattenuto dall'eccezione) a mezzo di opportuni eluenti come si fa, ad esempio, col tartrato d'ammonio rispetto alle cupro-bentoniti (vedi).

Un perfezionamento della condizione 2) si potrebbe avere con sicurezza qualora il meccanismo di azione del Cu sui funghi Cu-sensibili, e i fattori che incidono sull'assorbimento del metallo, fossero noti. Disgraziatamente, le nostre conoscenze in merito sono molto arretrate, e i miglioramenti ottenuti sono, per la maggior parte, empirici; vedi, ad esempio, a proposito dell'impiego degli ossiacidi in generale — e dell'acido citrico in particolare —, l'azione potenzializzante dei derivati ossichinolici, ecc.¹

In merito alla condizione 3) le nostre conoscenze, praticamente, non vanno oltre l'accertamento di un effetto eccitante del Cu sulla pianta, secondo esperienze ormai numerosissime e precise, datanti quasi dal tempo d'accertamento dell'azione antiperonosporica del Cu stesso, tanto ch'è stato detto valere la pena d'irrorare certe piante con sali cuprici solo per l'efficacia di esaltazione del metabolismo, indipendentemente dall'azione anticrittogamica di quel metallo.²

Questi fatti portano sui fenomeni tra i più oscuri nel campo della fisiologia vegetale: il meccanismo d'azione degli elementi micronutritivi, tra i quali è il Cu, e sta di fatto che le viti sono tra le piante più povere di questo metallo.³ Un perfezionamento degli anticrittogamici nel senso di apportare alla vite l'*optimum* del metallo per il suo metabolismo, sembra essere l'ulteriore passo; ma una nuova via si sta aprendo dopo la constatazione — per ora empirica — del beneficio che riceve la pianta con il trattamento di anticrittogamici contenenti vari sali di metalli pesanti, primo il Fe associato al Cu, quale una logica estensione dei dati ottenuti nel campo della fisiologia animale, tra i primi, da Elvehjem e collaboratori (1929-35), e quindi ripetu-

¹ È questa, probabilmente, la lacuna più grave nelle nostre conoscenze. Esperienze eseguite dal C.S.A. mostrano che le cellule dei funghi assumono rapidamente e in quantità notevole il Cu da una soluzione, ma immediatamente di poi rilasciano la quasi totalità del metallo assorbito. Allora solo interviene una seconda fissazione, più lenta, del metallo sino a un limite massimo variabile secondo diverse condizioni intrinseche ed estrinseche, secondo una reazione irreversibile. Alla prima fase pare corrispondere un'azione fungistatica del Cu, e alla seconda quella fungicida. L'ipotesi che sembra più attendibile è che alla formazione di metalloproteine labili corrisponda un abbassamento del punto isoelettrico, precedente la più lenta ma definitiva formazione di metalloproteine stabili.

Anche il meccanismo di penetrazione dei Cu-ioni nelle cellule appare molto complesso.

² Per limitarci alle contribuzioni italiane, ricordiamo quelle di Alessandri (1889), quelle di Sostegni e Berlese (1896), quelle di Montemartini (1911 e 1920), ecc.

³ Casale e Salvarezza (*Ann. R. Staz. Enol. Sper. Asti*, II, 2, 281, 1937) aveva accertato un contenuto in Cu di mmg. 1,9-3,0 % gr. di foglie. Le più estese indagini di Venezia (*Ann. R. Staz. Sper. Vitic. Enol. Conegliano*, II, 1943) hanno accertato una media di mmg. 2,37 per le viti europee; mmg. 1,13 per quelle americane, e mmg. 0,74 per gli ibridi produttori diretti, ogni ettogrammo di foglie secche.

tamente confermati ed applicati nella terapia delle malattie dell'uomo, e che da noi hanno avuto ampie conferme attraverso gli studi di Quartaroli.¹

È questa una via che seguono — e alla quale in parte si ispirano — le formule di anticrittogamici polimetallici, nell'intento di associare all'azione potenzializzante sul Cu quella di altri elementi, e segnatamente dello Zn; ma anche di esaltare il metabolismo delle piante attraverso l'assorbimento fogliare di elementi micronutritivi, non solo a mezzo delle coppie Cu + Fe e Cu + Zn, ma anche attraverso delle serie più numerose di elementi, quali Cu + Fe + Zn + Mg + B + Mn + Mo + ... ecc.

Pare probabile che la marcata azione sulla vegetazione delle poltiglie citroferrocupriche, manifesta in una esaltazione del vigore vegetativo della vite, sia proprio da ascrivere all'associazione Cu + Fe ed al conseguente maggiore assorbimento di Cu da parte delle foglie, che, in razze sensibili di vite, può essere eccessivo, e quindi deprimente.²

È superfluo osservare che, sin tanto che non verranno eseguiti i precisi accertamenti sperimentali che oggi mancano ancora, le prime osservazioni debbono essere accolte con qualche cautela, e che i tentativi di spiegazione sono poco più che indiziari.

NOTIZIE SUGLI ANTICRITTOGAMICI SPERIMENTATI IN ITALIA DURANTE LA GUERRA

Limitiamo l'esposizione a qualche notizia intorno agli anticrittogamici impiegati o sperimentati o studiati durante la guerra, ed a quelli che cercano realizzare delle idee in qualche modo nuove o interessanti o comunque secondo orientamenti diversi da quelli classici. Ciò, naturalmente, con le limitazioni dovute al fatto che la formula di composizione della maggior

¹ Cfr. Quartaroli A. (1932, *Ann. Chim. Appl.*, 22 [7], 517), anche per i limiti del rapporto Cu/Fe. In precedenza (*ibid.*, 18, 47, 1928; *ibid.*, 19 [11], 467, 1929) egli aveva studiato, su centinaia di campioni di ogni provenienza, di suoli, rocce, parti ed organi diversi di molte specie in vari stadi di sviluppo, il contenuto in Cu e Mn, giungendo alla conclusione che il Cu si trova in maggior copia negli organi più attivi, pur decrescendo con l'età, al contrario del Mn, con una certa correlazione tra contenuto in vitamine ed elementi biocatalizzatori (Cu, Mn, Zn, Ti). Più tardi lo stesso studioso avrà modo di accertare che le piante producenti principi attivi di ogni genere (alcaloidi, glucosidi, essenze, ecc.) e quelle ad attività metabolica comunque più esaltata, sono anche le specie più ricche di elementi micronutritivi, facendo notare la convenienza ad aumentarne il contenuto attraverso opportune somministrazioni. Egli osservò anche la possibile correlazione Zn/Mg quale coppia bimetallica attiva.

² Cfr. gli accertamenti sperimentali del già citato Venezia, che però sono stati criticati (cfr. Pratolongo U., *Chim. e Ind.*, 164, 1942), secondo i quali le poltiglie citro-cuproferriche inducono, nelle foglie di vite, un aumento nel tasso di Cu delle ceneri.

parte di questi anticrittogamici non è nota se non nelle sue linee generali, e che per vari d'essi — anzi, per i più — studi ed osservazioni sono tuttora in corso.

Una classificazione di tali anticrittogamici, al solo scopo di suddividere la trattazione, potrebbe essere la seguente :

α) ANTICRITTOGAMICI UNIVALENTI.

A) ANTICRITTOGAMICI MONOMETALLICI.

a) *A base di rame.*

I) *Inorganici.*

1) *Cuprobentoniti.*

2) *Poltiglie cuproammoniacali.*

3) *Altri.*

II) *Con sostanze organiche.*

1) *Poltiglie cuprotartrammoniche.*

2) *Prodotti cuprici alle ossichinoline.*

3) *Sali organici di rame.*

b) *A base di zinco.*

c) *A base di mercurio.*

d) *A base di altri metalli o metalloidi.*

B) ANTICRITTOGAMICI POLIMETALLICI.

1) *Poltiglie citroferrocupriche.*

2) *Bentoniti polimetalliche.*

C) ANTICRITTOGAMICI A BASE DI ZOLFO.

β) ANTICRITTOGAMICI POLIVALENTI.

1) *Solfocuprici.*

γ) ANTICRITTOGAMICI VARI.

CUPROBENTONITI

L'impiego delle argille bentonitiche — o, più brevemente, delle bentoniti — quale supporto (apparentemente) inerte in anticrittogamici cuprici, ha la sua radice negli S.U.A., com'è naturale data la scoperta delle argille montmorillonitiche del Wyoming e il riconoscimento di alcune delle sue caratteristiche. Del resto, alcune sue poche proprietà (sospensività in acqua, potere d'imbibizione ed adesività al disseccamento) giustificavano, anche in relazione al costo, l'impiego delle argille bentonitiche in luogo degli usuali ecci-

pressochè eguale a quello della Poltiglia bordolese 1 : 1 : 100, od anche superiore, e all'incirca triplo del tasso che si ha nelle foglie trattate con Poltiglia bordolese avente un tenore di Cu eguale a quello delle poltiglie citrocuproferriche (0,3 : 0,3 : 100), e sestuplo a decuplo degli ossicloruri ad 8-16 % di Cu.

pienti di miscelazione, quali talco, gesso polverizzato, carbonato di calcio finissimo, ed anche caolino.¹

Benchè tutti coloro che impiegassero bentoniti nella preparazione di anticrittogamici, implicitamente utilizzassero la capacità di scambio — tipo permutite, per intendersi — delle bentoniti (ed anche in presenza di sali o complessi cuprici insolubili nell'accezione ordinaria della parola), non sembra che — almeno per i dati a nostra conoscenza sino all'inizio della guerra — si fosse particolarmente puntato sulle attività di scambio di queste argille,² che, genericamente, si svolgono secondo questa reazione (I_{ab} = ioni sostituibili; MeX = sali metallici):



o, come precisano Malquori e Borzini,³ nel caso delle cuprobentoniti:



in cui CuX = sale di Cu bivalente; Me = H, Na, K, Ca, Mg, ecc., e X = Cl, NO_3 , SO_4 , CH_3COO , ecc.

In tal modo le argille bentonitiche vengono prese in considerazione per quella che è una delle proprietà più felici: l'altissima capacità di scambio ionico, la cui efficacia, agli effetti anticrittogamici⁴ può però essere diame-

¹ Non siamo in condizioni di accertare esattamente quando e per opera di chi la bentonite fu preconizzata nell'uso quale eccipiente per sali o complessi cuprici. A nostra conoscenza, la prima pubblicazione in merito pare essere quella di Young H. C. e Beckenbach J. R. (*Phytopath.*, **26**, 450, 1936). Questi autori segnalavano l'assunzione da parte della bentonite di $ZnSO_4$, piretrine, criolite e fluoruri, nicotina, ecc. e la maggiore gelatinizzazione nonché una più attiva assunzione di composti per l'aggiunta di MgO . Le applicazioni ad emulsioni di olii minerali, furfurolo, ecc. per uso insetticida sono anteriori; cfr. English I. C. (*Journ. Econ. Entomol.*, **18**, 513, 1925) e Yothers W. W. (*Journ. Agric. Res.*, **31**, 59, 1925), ed oltre sino agli studi di Drigger B. F. e Pepper B. B. (*Journ. Econ. Entomol.*, **27**, 249, 1934), Steiner I. F. e Szama R. F. (*ibid.*, **31**, 366, 1938), Hutson R., Merritt J. M. e Parmelee F. (*ibid.*, **31**, 374, 1938), ecc.

² Cfr., ad es., Nikitin A. A. (Dissert. Columbia Univ., New York, 1937) per le zeoliti cupriche artificiali. A stretto rigore, il primo esempio a noi noto di proposta per l'assorbimento di Cu da soluzioni di $CuSO_4$ pare doversi a Millardet e Gayon, i quali proposero far assorbire dal talco sino all'8 % di Cu dalla soluzione suddetta, mescolando quindi S alla steatite cuprica. Incidentalmente la proposta di preparazione di tali complessi, posteriormente tornati alla ribalta, è antica; per le solfosteatiti cupriche cfr., infatti, Grazi Sencini (*Riv. Enol. Vitic.*, **2**, 181, 1888).

³ Malquori A. e Borzini G. (1942) *Boll. R. Staz. Patol. Veg.*, Roma, N. S., **21**, 185, e note preliminari dello stesso anno.

⁴ Ciò risulta non solo dagli studi eseguiti dal C.S.A., ma anche dalla constatazione che l'aggiunta di bentonite a composti o complessi cuprici praticamente insolubili

tralmente opposta a quella desiderata, a seconda che le argille bentonitiche siano state previamente saturate o no di ioni di scambio. Infatti l'efficacia di un anticrittogamico insolubile presuppone una solubilizzazione, sia pure ridotta alla molto modesta concentrazione pari alla soglia minima di efficacia, per azione degli agenti solubilizzanti, quali che possano essere. Se la bentonite non è stata previamente saturata, entra in funzione la sua capacità di scambio, con i risultati di sottrarre Cu-ioni alla soluzione, la cui concentrazione ricade sotto la soglia di efficacia.¹

Una suddivisione delle modalità di utilizzazione delle argille bentonitiche rispetto al Cu (sali e complessi) non è facile, anche perchè, in misura notevole, le diverse vie d'impiego convergono tra di loro, utilizzandosi all'uopo le stesse caratteristiche fisico-chimiche delle bentoniti, sia pure attraverso diverse preparazioni industriali. Tenuto conto di queste ultime, dei sali o complessi cuprici e di alcune caratteristiche delle Cu-bentoniti, un primo tentativo di classificazione potrebbe essere il seguente:

1° *Cuprobentoniti di miscelazione.*

- a) Con composti o complessi cuprici praticamente insolubili.
- b) Con composti o complessi cuprici solubili.

2° *Cuprobentoniti d'adsorbimento.*

- a) Per via umida (lisciviazione).
- b) Per via semisecca.

3° *Cuprobentoniti saturate e miscelate.*

4° *Cuprobentoniti supersaturate per emunzione ed adsorbimento.*

5° *Cuprobentoniti di precipitazione.*

- a) Supportanti un composto o complesso cuprico insolubile.
- b) Supportanti rame metallico.

6° *Cuprobentoniti polimetalliche.*

(ossicloruri ed ossisolfati, solfati basici, ecc.) generalmente deprime l'attività dell'anticrittogamico. Nella Peltiglia Bardolet con forte eccesso di calce l'aggiunta della bentonite è forse solo inutile, mentre è nociva se la bentonite viene addizionata al residuo insolubile, lavato e secco.

¹ Ancorchè vari studiosi lavorassero simultaneamente allo scopo di utilizzare le attività di scambio delle bentoniti per anticrittogamici, insetticidi, mezzi conservativi, ecc. (come risulta dai vari brevetti italiani) il merito di aver messo in luce pubblicamente per il primo il fenomeno agli effetti dell'utilizzazione delle argille bentonitiche negli anticrittogamici spetta al già citato Malquori. Questi, lavorando con bentonite di Ponza alcalina, ammette che il 55 % circa del Cu si fissi, in media, come sale base, vale a dire in quantità leggermente superiore al teorico, soprattutto a seconda dell'anione ($\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{CH}_3\text{COO}^-$), mentre il 45 % del metallo rimane come Cu scambiabile. Dati medi del C.S.A. da bentoniti di diversa provenienza mostrano un rapporto medio 1 : 1, con scarti notevoli soprattutto in relazione al pH d'origine. Il Cu delle Cu-bentoniti viene ceduto in presenza di sali, ma soprattutto di citrati e tartrati — e degli acidi rispettivi, — più efficace essendo risultato il tartrato ammonico allo 0,05 %.

Cuprobentoniti di miscelazione

Come si è detto è stata questa, probabilmente, la prima modalità di utilizzazione delle argille bentonitiche quale eccipiente o diluente nella preparazione di anticrittogamici.

La semplice *miscelazione di argille bentonitiche con composti o complessi insolubili di Cu*, come si è detto in precedenza e per la ragione addotta, non ha dato, in linea generale, risultati favorevoli, e nella migliore delle ipotesi, non pare presentare sensibili vantaggi su altri eccipienti.

La *miscelazione di argille bentonitiche con composti solubili di Cu* tenderebbe a realizzare la Cu-bentonite per adsorbimento all'atto della dispersione in acqua della miscela argilla bentonitica più sale solubile di Cu, aggiunto nella proporzione in cui i Cu-ioni possono essere fissati dall'argilla (generalmente dal 2,5 al 3,5 % e comunque sotto il 5 %) in presenza di una soluzione salina diluita (vedi oltre). Non sembra questa una via felice, non solo per il troppo modesto tenore in metallo attivo della Cu-bentonite, ma anche per le difficoltà inerenti la completa e perfetta lisciviazione della bentonite con i mezzi a disposizione da parte dell'agricoltore. Per altri dati vedi a proposito delle Cu-bentoniti di adsorbimento, sulle quali avrebbe solo il vantaggio di un minor costo per la rudimentale preparazione industriale della miscela, che lascia all'agricoltore la cura della preparazione estemporanea della Cu-bentonite a tenore ridottissimo di Cu.

Cuprobentoniti d'adsorbimento

La preparazione di questo tipo di Cu-bentoniti è un processo industriale semplice nelle sue linee schematiche, ma complesso e costoso nell'esecuzione, in quanto implica il movimento e la lavorazione di forti masse di polveri, soluzioni e sospensioni con bassi contenuti in metallo attivo.

Infatti la preparazione della *Cu-bentonite per lisciviazione* si ha per il contatto della bentonite previamente polverizzata e finezza voluta con una soluzione cuprica molto concentrata in agitatori, cui segue la separazione per filtrazione o per centrifugazione, quindi il disseccamento ed eventualmente un'ulteriore polverizzazione. Ma la filtrazione delle argille bentonitiche rigonfiate nell'acqua è un'operazione complessa e costosa, mentre pure costoso e lungo è il disseccamento, per la tenacità con la quale le particelle di argilla tendono a trattenere l'acqua, e l'attitudine ad inglobarsi in sferule che disseccano all'esterno e rimangono umide nell'interno. Inoltre ha sempre lo svantaggio di un contenuto troppo basso in Cu, ancorchè variabile da un giacimento all'altro.

Una migliore via di esecuzione della preparazione industriale pare essere quella della preparazione di *Cu-bentoniti per via semisecca*, che può realizzarsi in vari modi. Una delle possibili modalità consiste nell'incrociare e mescolare intimamente, in una camera chiusa, una nube di bentonite insufflata con una nube di una soluzione del sale cuprico, a mezzo di insufflatori e di appositi nebulizzatori a forti pressioni, agenti su soluzioni calde e quasi sature del sale. La bentonite cuprica ottenuta in tal modo, viene facilmente essiccata su cilindri caldi ruotanti, e l'ulteriore polverizzazione — qualora sia necessaria — è ridotta a ben poca cosa.

Prove del genere sono state eseguite, a quanto ci risulta, solo su piccola scala, ma il maggiore inconveniente pare risiedere nell'impossibilità di saturare la bentonite per tutta la capacità di scambio — che sappiamo già essere ridotta — e la tendenza a provocare la formazione di minutissimi cristalli alla superficie delle particelle argillose, che tendono ad agglomerarle nel disseccamento.

È noto però che sono in studio dei processi più perfezionati ed atti ad ovviare tali inconvenienti.

Le *Cu-bentoniti* sono delle polveri verdognole o verdi-azzurrognole, aventi un pH oscillante intorno a 6, la cui migliore applicazione potrebbe aversi (dato il tenore di Cu generalmente inferiore al 5 %) per trattamenti polverulenti, ad esempio, alle viti, o che potrebbero essere miscelati a S in polvere (e meglio ancora a S bagnabili), tenendo in considerazione il costo di produzione e le percentuali di Cu dello zolfo cuprico, troppo lontane dall'usuale 3 %.

La sospensività e l'adesività delle sospensioni acquose di tali *Cu-bentoniti* sorpassa di gran lunga quanto si è ottenuto sino ad oggi con qualsiasi altro prodotto, e, come si è detto in precedenza, non è questo un piccolo vantaggio.¹

¹ Lo studio di tutto il complesso delle *caratteristiche collaterali degli anticrittogamici*, malgrado alcuni eccellenti saggi, a torto è stato posto generalmente in seconda linea rispetto al potere anticrittogamico dei preparati per combattere le malattie delle piante. Dall'insieme degli studi effettuati dal C.S.A. ed in linea molto generale (tenendo presente che, presi singolarmente, gli anticrittogamici possono scartare in maniera molto notevole dalle medie che verranno indicate, per l'una o per l'altra caratteristica) emergerebbe che il potere fungicida di un anticrittogamico può aumentare o diminuire la sua percentuale di efficacia in queste proporzioni:

adesività	± 50 %
potere ricoprente	± 30 %
sospensività	± 15 %
(visibilità	± 5 %)
(colorazione	0 %)

Non è il caso di analizzare queste cifre, ciò che, oltre tutto, è difficile, in quanto gli studi in merito sono tutt'altro che approfonditi.

L'adesività incide più fortemente di ogni altra caratteristica collaterale nel mi-

D'altro canto, in presenza di un sale d'ammonio — e preferibilmente del tartrato, come si è detto in precedenza — l'erogazione di Cu solubile è relativamente costante e ad una concentrazione tale da prevenire la peronospora della vite. Anche l'assorbimento da parte della pianta ospite del sale di Cu è notevole, a giudicare dal vigore vegetativo delle piante.

Cuprobentoniti saturate e miscelate

È una preparazione di tipo intermedio tra le due cuprobentoniti di cui in precedenza, in cui l'argilla viene saturata di Cu per la sua capacità naturale di scambio, quindi il tenore del metallo viene aumentato sino al 12-16 % mediante l'aggiunta di un sale insolubile (solfati basici od ossisolfati, carbonati, ossicloruri, ecc.).

Questa preparazione pare realizzare i vantaggi delle cuprobentoniti saturate assieme a quelli dei sali insolubili di Cu quali si usano spesso in sostit-

gliare o nel peggiorare un anticrittogamico, potendo prolungarne od abbreviarne l'efficacia anche della metà, a condizione che l'adesività sia reale e non apparente, cioè che aderisca alla pianta il principio attivo e non un supporto più o meno inerte. Neppure il problema di misurare esattamente, in laboratorio, l'adesività può dirsi completamente risolto.

Il *potere ricoprente* (potere di diffusione, bagnabilità, ecc.) è poco meno importante, potendo migliorare o peggiorare l'efficacia di un anticrittogamico immediatamente e non solo nel tempo, anche di un terzo. La misura di tutto quel complesso di caratteristica che si suole considerare come potere ricoprente, con mezzi di laboratorio, è un problema complesso e non risolto ancora.

La *sospensibilità* avrebbe poca importanza se si considerasse, alla vecchia maniera, solo in relazione alla velocità di deposizione delle parti solide di una sospensione nelle tinte di preparazione dell'anticrittogamico (che, d'altronde, può essere più apparente che reale, in quanto l'eccezione può depositarsi e rimanere in sospensione il principio attivo o viceversa): a condizione di agitare la sospensione prima del prelevamento per l'irrorazione, ed impiegare pompe irroratrici munite di palette di agitazione, la sospensività sarebbe scarsamente interessante. In realtà occorre considerare la caratteristica della sospensività assieme a quelle di adesività e potere ricoprente, che possono essere correlate, modificando, a loro volta, l'efficacia del trattamento. La misura della sospensività in laboratorio è facile ad eseguire globalmente solo per tutti i costituenti della sospensione, sia a mezzo di metodi opacimetrici a mezzo di cellule fotoelettriche esploranti dei campi relativamente profondi, o per pesata a registrazione del deposito di una sospensione.

La *visibilità* ha un'efficacia scarsa, e di valore solo allorché alla visibilità corrisponda un effettivo *potere anticrittogamico residuo* degli organi di piante nebulizzate, che illumini l'agricoltore, sia pure approssimativamente, sulla necessità di ripetere trattamenti. In realtà la visibilità dev'essere studiata, per ogni anticrittogamico, parallelamente a detto potere anticrittogamico residuo. La misura in laboratorio della visibilità è un problema non ancora ben risolto. Infine la *colorazione* non ha nessuna efficacia, a parte quella psicologica nei riguardi dell'agricoltore.

tuzione delle poltiglie classiche. D'altro canto sono ovviati gli inconvenienti di mancata saturazione della bentonite esposti a proposito delle argille bentonitiche miscelate, mentre la concentrazione del Cu solubile è sufficientemente alta e regolare.

La Cu-bentonite classica di questo tipo ha circa l'8 % di Cu di cui il 3 % di scambio e il 5 % sotto forma di Cu insolubile. Per l'uso occorrerebbe raddoppiare la dose (2 Kg. per Hl.) ciò che non è senza inconvenienti, non tanto per il raddoppio del peso di materiale da sospendere in acqua, quanto per la doppia massa di materiale da preparare industrialmente e da trasportare.

Meno felice pare essere la formula che porta il 16 % di Cu totale con il 3 % di Cu di scambio e il 13 % sotto forma di Cu insolubile, dato il forte eccesso di quest'ultimo, che squilibra il prodotto rispetto alle sue primitive, eccellenti caratteristiche collaterali.

Cuprobentoniti supersaturate per emunzione ed adsorbimento

È questa certamente una delle più promettenti Cu-bentoniti, se si riusciranno a superare delle difficoltà di ordine tecnico.

Il processo di preparazione si basa, essenzialmente, sull'emunzione di ioni preesistenti nella bentonite onde aumentarne la capacità di scambio; nel contempo il Cu di scambio eccede, di regola, quello fissato basicamente, ed è quindi notevolmente più mobile che nelle bentoniti non emunte.

La via indicata da Malquori era quella della produzione di H-bentonite, ma mediante tecniche non rese di pubblica ragione, pare si possa giungere facilmente sino all'8-8,5 % di Cu, e forse oltre.

Naturalmente queste bentoniti realizzano le favorevoli condizioni di efficacia dell'anticrittogamico che si hanno colle semplici bentoniti di adsorbimento, mentre hanno il vantaggio di un tenore di Cu, a pari peso secco della polvere, sin quasi triplo. Il maggiore inconveniente pare risiedere nel fatto che facilmente si producono delle causticazioni fogliari, e questo inconveniente non sembra facile ad essere eliminato.

Cuprobentoniti di precipitazione

È questa una strada che pare essere stata battuta solo in esperienze di laboratorio o comunque eseguite su piccola scala, ma che, sotto vari aspetti, pare promettente.

Il principio informativo è quello di ottenere composti insolubili di Cu (per ora ossicloruri ed ossisolfati) precipitandoli su una sospensione della bentonite nella soluzione del sale cuprico (cloruro, solfato). Si ottengono prodotti in cui il Cu è fortemente disperso nelle argille bentonitiche, ma anche tenacemente trattenuto, benchè possa mobilizzarsi anche solo — in pic-

cola parte — per l'acido carbonico, e assai meglio in presenza di un acido organico o di un sale di un ossiacido aggiunto alla polvere in proporzione variabile dallo 0,01 allo 0,05 %.

Un procedimento che ha analogie col precedente (e che non sembra egualmente uscito fuori dalla scala di sperimentazione di laboratorio) è quello di ottenere del Cu metallico incorporato allo stato di finissima suddivisione nelle particelle bentonitiche, partendo da un sale organico od inorganico di Cu. La realizzazione si ha facendo assorbire dalla bentonite un sale solubile di Cu, spostando il Cu allo stato metallico a mezzo di Fe o di Zn o di un qualsiasi elemento più elettropositivo del Cu stesso. Ad esempio si può fare assorbire alla bentonite un sale organico di Zn, come il tartrato, poi calcinando in modo da ottenere Zn metallico distribuito in istato di finissima suddivisione nelle particelle bentonitiche. Poste le argille così trattate in presenza di un sale solubile di Cu, per reazione di sostituzione, si ha Cu metallico.

I vantaggi di questo procedimento sembrano essere quelli inerenti ad un'enorme superficie di reazione del composto insolubile di Cu o del Cu metallico, e quindi una facile solubilizzazione a mezzo di appropriati agenti. Inoltre il primo processo — ma non il secondo — è facile da realizzare industrialmente e poco costoso. Ma le caratteristiche di questi anticrittogamici sono pochissimo note.

Cuprobentoniti polimetalliche

Per questi preparati vedi a proposito degli anticrittogamici polimetallici.

In appendice ricordiamo una particolare applicazione delle bentoniti per la conservazione di frutta, uova e forse altre derrate, basata sull'imballo delle frutta in cassette contenenti bentonite, in modo che non vi sia contatto tra le frutta stesse, e nel contempo sia assicurato un imballaggio delicato e soffice. Tale metodo di conservazione — che pare rispondere allo scopo — è ancora sotto sperimentazione, e un perfezionamento ulteriore si è avuto impiegando, invece che bentonite semplice, una cuprobentonite d'adsorbimento contenente una piccola quantità di Cu: 1 % o meno. In tal modo, all'azione conservatrice dell'argilla bentonitica finemente polverizzata — presumibilmente basata sulla facoltà di assorbire umidità e gli eventuali liquidi di gemizio delle frutta — si aggiunge quella leggermente anticrittogamica del sale di Cu.

POLTIGLIE CUPROAMMONIACALI

Le poltiglie Cu-ammoniacali sono basate su formule non recenti, ma riprese con qualche perfezionamento. Com'era da attendersi, gli anticrittogamici Cu-ammoniacali hanno avuto un discreto successo specie in formule di felice equilibrio nel rapporto Cu/NH_4 .

Le formule classiche del tempo di guerra comportavano l'8 % di Cu sotto forma di complessi ottenuti partendo da CuSO_4 più cloruro o solfato ammonico, ma sono in studio formule al 12 % o più di Cu.

I vantaggi delle poltiglie Cu-ammoniacali sono ben noti: quella di una discreta adesività e di una buona sospensività; inoltre la dose per ettolitro può essere duplicata o triplicata senza inconvenienti, e, a pari tenore di Cu, tali poltiglie Cu-ammoniacali avrebbero senz'altro una maggiore efficacia della Bordolese.

Incidentalmente vantaggi analoghi a quelli realizzati dalle poltiglie Cu-ammoniacali si realizzano aggiungendo una certa quantità di un sale ammonico — preferibilmente solfato — alla Poltiglia Bordolese 0,3 : 0,3 : 100.

ALTRI ANTICRITTOGAMICI CUPRICI MONOMETALLICI

Sono stati effettuati, su scala generalmente ridotta, delle prove con numerosi altri derivati inorganici del Cu, e le cui formule, per lo più, non sono state comunicate.

Tutto sommato, non sembra però siano emersi dei nuovi preparati di particolare interesse. Possiamo ricordare una serie di zeoliti cupriche, dei silicati complessi di Cu ed altri metalli, di idrossidi di Cu colloidali o sub-colloidali, ecc.

POLTIGLIE CUPROTARTRAMMONICHE

Queste poltiglie tentano realizzare i vantaggi della presenza di ossiacidi — nel caso specifico l'acido tartarico — con quelle dei sali d'ammonio rispetto al Cu, realizzando dei complessi werneriani tartrocuprammonici, e generalmente legati al Ca in un chimismo certamente complicato.

Le formule impiegate durante il tempo di guerra contenevano l'8 % di Cu, ma il tenore in metallo pare possa essere aumentato sia a pari peso di sostanze da sospendere nell'acqua, sia duplicando la quantità di sostanze solide per ettolitro d'acqua.

Benchè estesamente impiegate durante detto periodo, tali poltiglie sono state ancor poco studiate, e non è chiaro se e quanto sieno vantaggiose sulle poltiglie Cu-ammoniacali e su quelle tartrocupriche a pari tenore di Cu. Ma certamente le poltiglie Cu-tartrammoniche sono in vantaggio sulla Poltiglia Bordolese normale 0,3 : 0,3 : 100.

Un impiego che non è esorbitato dalla scala sperimentale è quello delle analoghe *poltiglie cuprociatrammoniche*, in cui l'acido tartarico è stato sostituito dall'acido citrico.

PRODOTTI CUPRICI ALLE OSSICHINOLINE

Gli anticrittogamici che all'azione dei sali di metalli pesanti uniscono quelli di una proporzione sensibile di vari derivati delle ossichinoline, sono stati impiegati, durante la guerra, su scala discretamente vasta, e generalmente con buon successo. Le formule d'allora contenevano l'8 % di Cu, quasi sempre come solfato, cui si univa una proporzione variabile di un qualche derivato ossichinolinico; più tardi, diminuendo la disponibilità di Cu per uso anticrittogamico, si scese al 5 % del metallo, e quindi al disotto ancora, affidando, dunque, il più dell'azione protettiva contro la peronospora delle viti, alle ossichinoline. Altre formule, al Cu (ed alla calce) univano un sale di Zn in proporzioni variabili.

L'aggiunzione di derivati ossichinolinici risponde in pieno al concetto di potenzializzazione¹ in quanto l'associazione Cu + ossichinoline è notevolmente più attiva di quel che non sia la semplice addizione delle due efficace. Non ci risulta invece che sia stata investigata l'azione di sali di Zn sul complesso Cu + ossichinoline.

L'impiego di derivati delle ossichinoline quali anticrittogamici non è nuovo,² e l'azione fungicida di prodotti del genere — già largamente sperimentata quali disinfettanti ed antiputridi — è generalmente riconosciuta. Agli effetti anticrittogamici, però, generalmente ci si è arrestati di fronte alle difficoltà delle relativamente alte concentrazioni necessarie, ed ai relativi costi eccessivi.

Partendo dalle premesse suddette, lo studio eseguito nel C.S.A. (cfr. Ciferri e Baldacci, nota 1), sul fungo teste usato in laboratorio per il controllo «in vitro» degli anticrittogamici (*Alternaria* tipo *tenuis*) e su *Plasmopara viticola*, con diverse tecniche, anche «in vivo» alle dosi minime d'efficacia

¹ Del concetto di «potenzializzazione» applicato agli anticrittogamici han discusso, di recente, Ciferri R. e Baldacci E. (*Atti Ist. Bot. Lab. Critti Univ. Pavia*, V, 5 [1], 81, 1944), indicando un fenomeno per cui l'effetto prodotto dall'associazione di due medicamenti utilizzati a dosi inferiori al 50 % delle loro dosi minime attive, è almeno eguale all'effetto provocato da ogni costituente dell'associazione, utilizzato alle dosi liminari. È il fenomeno che, più imprecisamente è stato detto, «sinergismo» o «esaltazione», e consiste nella coattivazione del potere anticrittogamico di due principi attivi in modo che l'efficacia totale («potenzializzata») sia maggiore della somma delle due attività («additiva»).

² Cfr., dopo gli studi più generici di Wollenweber (*Angew. Bot.*, 2 [2], 1929), l'impiego che ne ha fatto il Meyer, in soluzioni 1 : 5000-1 : 10.000 (*Rev. de Vitic.*, 76 [1970], 197, 1932), Roeder (*Pflanzenbau*, 47 [6] 88, 1932), Noll e Schander (*Obst. und Gemuseb.*, 82 [1], 5), Durham [*Gard. Chron.*, 96, (2480)], ecc. contro vari funghi; quale antibatterico per uso agrario e fungicida «in vitro» vedi Wormald (*Rep. East Mall. Res. Sta.*, 151, 1934), Munro e Newton (*Scient. Agric.*, XIV, 10, 560, 1934), ecc.

delle ossichinoline e del CuSO_4 , e alle dosi corrispondenti al 50 % di mancate germinazioni dei conidi dei funghi (dose letale o D.L. 50), ha mostrato che l'impiego di o. ossichinoline allo 0,032 % più CuSO_4 allo 0,00006 % porta una D.L. 95 cioè equivalente all'efficacia di una concentrazione di CuSO_4 pari allo 0,032 %. Così pure alle dosi-soglie in cui l'efficacia è praticamente nulla delle ossichinoline allo 0,016 % e del CuSO_4 allo 0,00025 %, portano ad una D.L. di almeno il 40, e del 30 con dosi pari a 0,000062 % di CuSO_4 . Analoghi risultati si sono avuti con ossichinoline e ZnSO_4 , salvo le dosi molto maggiori del sale di Zn necessarie all'uopo.

Su conidiangî di *Plasmopara* si ha pure un'azione potenzializzante delle ossichinoline alle soglie limiti di 0,008 % più CuSO_4 allo 0,00025 %, e con eguali dosi di ossichinolina più 0,001 % di ZnSO_4 . Meno probative sono state, invece, le prove di efficacia su viti artificialmente infettate con peronospora in serra.

Tutto sommato, l'impiego di derivati ossichinolinici negli anticrittogamici merita di essere ulteriormente studiato, sia per i diversi tipi di derivati, sia per le varie combinazioni di metalli oltre il Cu, sia, infine, per la possibilità di produrre derivati cuprici delle ossichinoline stesse.

SALI ORGANICI DI RAME

Benchè molto numerosi siano stati i saggi con sali organici di Cu estremamente vari e complessi, esperienze del genere non sembra siano uscite dall'ambito della sperimentazione privata, e più spesso di laboratorio. Inoltre, è difficile riferirne in quanto la composizione della maggior parte di questi prodotti è ignota.

Comunque, nessuno di tali preparati è giunto all'impiego su larga scala; anzi alcuni (ad esempio il solfofenato di Cu ed analoghi preparati) sono stati insufficienti. Con vario esito sono stati saggiati dei naftenati di Cu e naftenati complessi anche con altri metalli, delle idronaftaline cupriche, il laurinato di Cu, dei composti macromolecolari quali humati e proteinati di Cu, ecc.

Poco è noto anche in merito ai saggi di associazione di sali di Cu con prodotti organici, per lo più a formula non resa di pubblica ragione; anche questi prodotti, sino ad oggi, non paiono essere entrati nell'uso.

ANTICRITTOGAMICI A BASE DI ZINCO

Data la relativa abbondanza di questo metallo in Italia, si è puntato attivamente sui sali di zinco quali sostituti di quelli del Cu nella lotta anti-peronosporica, con la speranza che maggiori concentrazioni di Zn-ioni in soluzione potessero compensare la minore attività fungicida di questo elemento.

In riguardo allo Zn occorre distinguere:

- a) gli anticrittogamici in cui lo Zn rappresenta da solo il principio anticrittogamico;
- b) quelli in cui alla massa fondamentale di sale di Zn si associano piccole quantità di sali di altri metalli, e generalmente di Cu;
- c) quelli in cui piccole quantità di sali di Zn sono aggiunte a maggiori quantità di sali d'altri metalli, generalmente Cu;
- d) quelli in cui ai sali di Zn si sono addizionate sostanze organiche ad accertata o presunta azione anticrittogamica.

Gli anticrittogamici del gruppo a) sono stati impiegati in discreta estensione, di regola in *poltiglie zincocalciche*, assieme ad adesivanti, sospensivanti, bagnanti, ecc., in miscele contenenti generalmente il 20-30 % di ZnSO_4 . Sull'efficacia di tali preparati si è discusso parecchio in favore e in contro, colla possibile conclusione generale che, pure essendo indiscutibile una modesta efficacia anticrittogamica, le poltiglie Zu-calciche sono impari al compito anche solo nei casi di normale, media infestazione peronosporica. Sebbene spesso l'impiego su discreta scala di tali poltiglie sia da mettere in relazione alla scarsa peronosporizzazione della vite durante queste ultime annate, sta di fatto che talvolta le poltiglie hanno difeso discretamente la vite, e talaltra no.

È probabile, comunque, che l'impiego delle poltiglie Zu-calciche verrà a cessare con il ritorno del Cu per uso anticrittogamico.

I preparati del gruppo b) non sono mai stati seriamente studiati, malgrado qualche tentativo di aggiungere piccole quantità di sali cuprici solubili (CuSO_4) o insolubili (ossicloruro doppio di Cu e Ca) allo ZnSO_4 . In merito vedi anche a proposito degli anticrittogamici polimetallici.

Anche per i preparati del gruppo c) rimandiamo a quanto si scriverà a proposito di anticrittogamici polimetallici, come per i preparati del gruppo d) rinviamo a quanto si è detto in relazione ai sali di Cu addizionati di ossichinoline. L'impiego di ZnSO_4 più o. ossichinolina porta ad un'azione potenzializzata analoga a quella ottenuta con sale di Cu, nelle esperienze «in vitro», tenuto conto, naturalmente, delle diverse percentuali di sali di Zn necessari rispetto a quella di sali di Cu. Nei risultati «in vivo», invece, le prove sono state incerte, e contrastanti se non negative.¹

La modesta efficacia antiperonosporica dei sali di Zn è stata messa in rilievo da studi effettuati nel C.S.A.,² in parallelo con quella del Hg, del Cd e del Ni, oltrechè del Cu, accertando, sul fungo teste in laboratorio, un'efficacia a D.L. 50 pari a un ottavo circa del Cu, e a D.L. 95 pari a un quat-

¹ Cfr. Baldacci e Ciferri R. (1944), *Atti Ist. Bot. Lab. Crit. Univ. Pavia*, V, 5 (1), 8.1

² Cfr. Ciferri R. e Baldacci E. (1944), *Atti Ist. Bot. Lab. Crit., Univ. Pavia*, V, 5 (1), 3.

tordicesimo circa del Cu, mentre sulla *Plasmopara viticola* si è avuta un'efficacia, a D.L. 50; pari a un venticinquesimo a un cinquantesimo del Cu.

In appendice notiamo uno sfruttamento più economico dei sali di Zn per uso anticrittogamico per arrostitimento della calamina e trattamento con H_2SO_4 di una determinata concentrazione a caldo; lo $ZnSO_4$ grezzo che così si ottiene sembra un poco più efficace che lo $ZnSO_4$ puro.

ANTICRITTOGAMICI A BASE DI MERCURIO

Il Hg appariva, « a priori » come il miglior possibile sostituto del Cu a scopi anticrittogamici, in quanto la notevole produzione italiana di questo metallo, assieme alla ridottissima concentrazione che, « in vitro », ha azione antigerminativa rispetto alla peronospora, avrebbe potuto assicurare il fabbisogno di antiperonosporici per la durata del periodo di carenza di Cu a causa della sua mancata importazione.

All'uopo occorre distinguere:

- a) i preparati di Hg per i trattamenti anticarie dei cereali;
- b) i tentativi di preparazione di anticrittogamici — e segnatamente di antiperonosporici — a base di Hg.

Nei riguardi dei *prodotti mercurio-organici* per la « concia » delle cariosidi di frumento e dei cereali in genere, in relazione alla prevenzione della « carie » (*Tilletia* spp.), un piccolo progresso si è avuto nella preparazione, durante questo periodo, di derivati furfurolmercurici, non in quanto la loro azione appaia dissimile da quella di altri complessi Hg-organici italiani e stranieri già noti, ma in quanto ne permetteva la fabbricazione impiegando i radicali organici ottenuti da residui della distillazione secca di paglie e cellulose, e quindi con un vantaggio nei costi di preparazione industriale.¹

Tutto sommato, questo settore degli anticrittogamici, in Italia, è stato appena esplorato, e non sembra che i saggi di prodotti anticarie siano stati sottoposti ad ineccepibili controlli sperimentali di laboratorio se non di campo.

Poichè in un secondo tempo i prodotti Hg-organici anticarie, per un complesso di ragioni, sono venuti a scarseggiare (e comunque la « concia » delle sementi da parte degli agricoltori è stata quasi generalmente tralasciata), l'incidenza della carie sul raccolto è stata sensibile ovunque, sino a grave,

¹ Cfr. in merito, Borzini G. (*Boll. R. Staz. Pat. Veg. Roma*, N. S., **20** (3), 167, 1940 e Borzini G. e Marini Bettolo G. B. (*ibid.*, **19** (4), 347, 1939).

Il Borzini ha dimostrato che tra i vari derivati furfurolmercurici, vi sono alcuni composti definiti, quali il mercuridrofurammide, che hanno un'azione stimolante sulla germinazione e lo sviluppo dei germinelli del frumento più marcata e più costante, anche col variare della temperatura, di altri composti anche più attivi come anticarie, e degli stessi complessi aldeidici furfurolmercurici.

dimostrando una volta ancora la necessità di una costante lotta preventiva contro questa malattia.

Nei riguardi di *antiperonosporici a base di mercurio*, l'esperienza italiana in tempo di guerra è stata completamente negativa. A parte le molte prove sfavorevoli che non sono uscite dall'ambito dei laboratori, due sono i prodotti che sono stati sperimentati su piccola scala nei vigneti, uno a base di complessi protidomercurici, e l'altro probabilmente a base di ossido mercurico. Poichè entrambi avevano tracce di sali solubili di Hg (o tali composti si liberavano), alle concentrazioni presunte efficaci per la prevenzione della peronospora, si sono mostrati nettamente — e di regola gravemente — tossici per le viti, con fatti specifici d'idrargirismo acuto, manifesto secondo una gamma di sintomi che andava dalla precoce defogliazione alla tardiva lignificazione dei tralci, al loro rachitismo anche nell'anno successivo, a fenomeni di clorolisi fogliare ed a reazioni morfologiche delle foglie e di altri organi.

Dopo l'accertamento da parte di Venezia che l'acqua mercurizzata (cioè l'acqua nella quale si è dibattuta qualche goccia di Hg metallico) ha un netto, sebbene fugace, potere antiperonosporico «in vitro», un originale tentativo è stato effettuato, su scala di laboratorio, a mezzo di Hg metallico. Il principio è quello esposto in precedenza, circa lo spostamento e la sostituzione del Cu metallico allo Zn nella preparazione di Cu-bentoniti. Partendo da tale anticrittogamico in cui le particelle di argilla contengono Zn o Cu metallico, si otteneva un'amalgama mediante un sale solubile di Hg. Dall'amalgama si sarebbe lentamente liberato Hg metallico, diffuso nella massa. I risultati di questo processo sono stati incerti.

Tutto sommato, il problema dell'utilizzazione di Hg nella lotta antiperonosporica è sempre aperto, ma non si vede, oggi, quale via possa essere battuta con probabilità di successo.¹

ANTICRITTOGAMICI A BASE DI ALTRI METALLI O METALLOIDI

Nel complesso metalli diversi da quelli indicati in precedenza non sono stati seriamente sperimentati in Italia, o non sono usciti dall'ambito della sperimentazione privata, salvo ben poche eccezioni. Qualche tentativo effettuato con *sali di alluminio* è stato votato al completo insuccesso, sia per l'impiego di sali inorganici che organici (ad es. solfofenato). Della presunta

¹ Esperienze inedite di Borzini G. e Scatamacchia sono state portate su circa 200 prodotti organici ed inorganici di Hg, molti dei quali nuovi, attraverso prove di laboratorio e talvolta anche parcellari. Vari sono stati i composti che hanno manifestato, «in vitro», un'azione antigerminativa pari ad almeno cinque volte l'attività del Cu ad eguale peso dei due metalli. Ma non vi sono dati circa la possibilità di un loro pratico impiego.

efficacia anticrittogamica di adesivanti a base di solfato di Al non val la pena parlare.

Dei sali di piombo ci è noto un solo preparato, dotato di azione ben più nettamente tossica verso l'ospite che verso il fungo della peronospora, e che del resto è stato sperimentato solo in scala di laboratorio.

Avendo il Peglion ripreso una vecchia idea, che pareva tramontata sin dal 1888 o dal 1890, quella dell'impiego del latte di calce, il C.S.A.¹ intraprese lo studio onde accertare e se sotto quali condizioni il $\text{Ca}(\text{OH})_2$ poteva difendere la vite dagli attacchi della peronospora. Tale studio, eseguito « in vitro » e « in vivo », ha portato all'accertamento che, effettivamente, il latte di calce ha una qualche azione antigerminativa sui conidi del fungo-teste e sui conidiangi della peronospora della vite, secondo un triplice meccanismo : a) chimico per l'alcalinità, che si manifesta a concentrazioni di $\text{Ca}(\text{OH})_2$ di 0,16-0,17 % ; b) meccanico, che si rivela a dosi molto alte (Kg. 8-10 per Hl.), e che è comune anche a polveri inerti (ad es. talco e bentonite) ; c) fisico, per assorbimento delle goccioline di condensazione d'acqua della superficie fogliare (rugiada, ecc.). Ma per aversi una qualche sensibile azione preventiva contro la peronospora dei vigneti, occorrerebbe ripetere, ogni 3-5 giorni (e non oltre i 5 giorni) il trattamento alle viti col latte di calce contenente oltre 5 Kg. di idrato per ettolitro, e presumibilmente da 8-10 Kg., ciò ch'è economicamente assurdo, a parte le possibili conseguenze di quindici o venti trattamenti sulle foglie con latti di calce così densi.²

ANTICRITTOGAMICI POLIMETALLICI

L'idea madre circa l'adozione di anticrittogamici a base polimetallica pare emersa dalla constatazione in esperienze aziendali — d'altronde controverse — che le poltiglie Zn-calciche fossero più efficaci di quanto comportasse il tenore in Zn se associate ad una minima quantità di un sale di Cu.³

A nostra conoscenza, i primi studi in merito sono quelli di Pichler e Wö-

¹ Ciferri R. e Baldacci F. (1944), *Atti Ist. Bot. Lab. Critt. Univ. Pavia*, V, 5 (1), 92.

² Non val la pena di dedicare un capitolo all'impiego di anticrittogamici organici, via che in Italia è stata pochissimo battuta, per la quasi totale e generale deficienza di sostanze base per le sintesi, e comunque dei loro costi. Del resto la maggior parte delle formule di preparati — nessuno dei quali è uscito dall'ambito dei laboratori — non è conosciuta. Si sa solo che una delle vie battute è stata quella dell'impiego di cloronaftochinoni, la cui efficacia era già stata preconizzata (cfr. Ind. and Engin. Chem., Dec. 1943). Non siamo in condizioni di poter affermare qualcosa in merito ai risultati.

³ È probabile non fosse noto, in Italia, uno studio (il cui originale non è conosciuto neppure da noi) pubblicato nel *Journ. Austral. Inst. Agric. Sc.*, 7, 182, 1941, in cui pare si affermasse che l'aggiunta di piccole quantità di Cu accrescono notevolmente l'azione fungicida dello ZnSO_4 .

ber¹ basati sulle indagini dell'assorbimento da parte di spore di *Ustilago* di soluzioni di $\text{CuSO}_4 + \text{ZnSO}_4$, eventualmente anche con H_2SO_4 . Tali autori ammettevano un'azione potenzializzata, ma una rielaborazione dei dati eseguita nel C.S.A.² portava a risultati negativi.

Le prove effettuate nel C.S.A. dai due autori citati (Nota 3) con la tecnica altamente standardizzata e mediante prove «in vitro» e «in vivo» su *Alternaria*, *Tilletia*, *Ustilago* e *Plasmopara*, hanno messo in luce che l'azione potenzializzante della coppia bimetallica $\text{Zn} + \text{Cu}$, ad eguale anione, si ha nelle soluzioni dei sali, ma manca per la poltiglia Zn-calcica e Cu-calcica, nel qual caso, anzi, si ha un'azione limitatamente antagonista; sotto altre condizioni, alle dosi liminari di efficacia, si ha solo l'addizione degli effetti.

Poichè d'altro canto l'esperienza di quasi un quinquennio di anticrittogamici cuprici contenenti quantità varianti di sali di Zn in numerosi casi ha dimostrato un effetto favorevole nella lotta contro la peronospora della vite, in presenza di calce, Ciferri³ ritiene che l'efficacia sia indiretta, per l'azione favorevole rispetto alla pianta ospite, in relazione ad un certo stimolo nel vigore vegetativo, che si riflette, se non in una più elevata resistenza intrinseca della vite alla peronospora, in una diminuzione dei danni per opera del parassita.

Qualcosa di simile si ha anche (e con maggior sicurezza, date le nozioni oggi correnti circa il sinergismo della coppia bimetallica $\text{Fe} + \text{Cu}$) per le poltiglie citroferrocupriche, di cui a continuazione, ma nelle quali si ha una esaltazione del potere fungicida del Cu.

POLTIGLIE CITROFERROCUPRICHE

Il prototipo di questo tipo di poltiglie polimetalliche complesse con ossiacidi, è quella *Poltiglia Casale*, frutto di esperienze empiriche — ma ripetute a lungo — compiute dal compianto Casale, che egli ebbe a modificare più volte, e la cui formula fu ulteriormente perfezionata dopo la sua scomparsa; anzi, che è tuttora in via di perfezionamento.

[Quest'anticrittogamico ha sollevato in Italia vivacissime discussioni in pro e in contro, oggi ancora non del tutto placate, pur nella generale ammissione che il peso maggiore della lotta antiperonosporica, durante gli anni di guerra, sia stato sostenuto da tale poltiglia (che per brevità chiameremo Cu-citrica).

¹ Pichler F. und Wöber A. (1922), *Biochem. Zeitschr.*, **132**, 420.

² Ciferri R. e Baldacci E. (1944), *Atti Ist. Bot. Lab. Critt. Univ. Pavia*, V, **5**, (1), 59.

Risultati pure negativi (per quanto di ben scarsa attendibilità, data la tecnica rudimentale impiegata dai due autori) si ebbero su *Plasmopara* da parte di Venezia N. e Rui D. (*Lav. Com. Agric. C.N.R.*, **7**, 35 pagg. 1944). L'azione sinergica di Cu più Zn non è ammessa neppure da Scarponi F. (*Ann. R. Acc. Agric.*, Bologna, N. S., **3**, 1942).

³ Ciferri R. (1942), *Boll. R. Staz. Pat. Veg.*, Roma, N. S., **21**, 175.

Le ragioni dei dissensi risalgono ad un complesso di cause non sempre facili a discriminare, di cui le più importanti ci appaiono le seguenti : *a*) la formula è stata modificata molte volte e non sempre felicemente, pur l'anticrittogamico conservando od essendo conosciuto con lo stesso nome commerciale, ciò che ha potuto disorientare ; *b*) nelle formule primitive, la preparazione della poltiglia era più complessa di quanto non permettesse l'attrezzatura — se non la capacità — della maggior parte dei viticoltori ; *c*) anche in relazione alla formula ordinaria contenente l'8 % di Cu, occorre attenersi ad un esatto dosaggio della concentrazione, in quanto se si eccede, la poltiglia Cu-citrica può provocare delle anomalie nella vegetazione della vite, e se si è in difetto, l'efficacia anticrittogamica cade rapidamente ; *d*) malgrado le istruzioni contrarie, alla poltiglia è stata talvolta aggiunta calce o vi sono stati addizionati altri ingredienti, che modificano il delicato equilibrio dei costituenti della poltiglia ; *e*) le diverse poltiglie Cu-citriche messe in commercio da diverse ditte e sotto lo stesso nome commerciale, non sempre rispondevano alla formula ; ad esempio, per ragioni contingenti, talvolta è stata diminuita la percentuale di acido citrico prevista, e persino quella del CuSO_4 . Inoltre ha variato qualità e natura della calce,¹ e lo stato fisico degli altri costituenti, quanto ci sono ancora ignote le conseguenze di tali modificazioni ; *f*) esistono delle razze di vitigni che risentono dei trattamenti con poltiglie Cu-citriche, mostrando una particolare sintomatologia, soprattutto fogliare, che non sfugge ai viticoltori ; *g*) qualche condizione ambientale non ben precisata e forse non frequente, d'ordine climatico-meteorico, pare non essere favorevole all'impiego delle poltiglie Cu-citriche, non in quanto l'efficacia fondamentale ne venga menomata, ma in quanto la pianta ospite sembra risentirne, riproducendosi — con varie attenuazioni — gli stessi fenomeni che si hanno nelle razze di viti Cu-sensibili di cui al precedente comma *f*) ; *h*) salvo casi eccezionali le poltiglie Cu-citriche, durante gli anni di guerra — e segnatamente gli ultimi — sono state impiegate in infestazioni di peronospora di intensità ridotta, cosicchè l'esperienza della maggior parte dei viticoltori e la loro convinzione personale, non è nè probativa, nè sicura. A ciò si aggiunga la visibilità molto scarsa dopo la nebulizzazione sulle viti, e, comunque, il colore giallognolo della « macchiatura », che si stacca troppo dal colore tradizionale della Poltiglia Bordoiese 1 : 1 : 100 ; tale difetto, d'ordine puramente psicologico, non pare essere corretto facilmente a causa dell'azione riducente del FeSO_4 .²

¹ Nella formula originale è prescritta la « calce di defecazione » degli zuccherifici, non sempre facile a procurarsi nelle quantità volute e del tipo desiderato, e che, a sua volta, è notevolmente eterogenea e di composizione incostante.

² Spiace anche, talvolta, la formazione sulle foglie di macchie scure a lucentezza quasi metallica, la cui natura non pare sia stata indagata, e che, d'altronde, sono innocue.

È da tenere presente, inoltre, che i trattamenti delle viti con poltiglie Cu-citriche debbono rispondere a una schedula d'esecuzione ben più precisa di quanto non sia ammesso per la Poltiglia Bordolessa o per gli ossicloruri, con i quali prodotti l'agricoltore ha una larga latitudine d'azione anche in merito al dosaggio. L'ordinaria poltiglia Cu-citrica all'8 % di Cu dovrebbe essere impiegata, per i primi due trattamenti (ed anche tre nell'Italia meridionale ed insulare) nelle proporzioni di Kg. 0,7-0,8 per ettolitro d'acqua, per quindi salire, nei successivi non oltre Kg. 1,1-1,2 per ettolitro d'acqua.

Comunque, non è ormai lecito il dubitare che *l'efficacia della poltiglia Cu-citrica contenente l'8 % di Cu sia nettamente maggiore di quanto non comporti il tenore del metallo* (ad es. della Poltiglia Bordolessa 0,3 : 0,3 : 100, e a maggior ragione dell'ossicloruro doppio di Cu e Ca allo 0,5 %).

Il perchè non è noto con qualche precisione, in quanto le poltiglie Cu-citriche — ed in generale l'effetto dell'acido citrico e dei sali di Fe assieme a quelli di Cu — sono state ancora poco studiate nel loro meccanismo d'azione. Primo è stato l'Alinari,¹ che ha ammesso la formazione di complessi Cu-citrici, come il citrato Cu-calcico, con l'effetto, da parte dell'acido citrico, di aumentare la sospensività del 25 %, ed aumentano di 1/5 il Ca e di 1/3 il Fe e il Cu in sospensione. Un più dettagliato studio effettuato nel C.S.A.² è stato portato su tutti i componenti delle poltiglie suddette, ad 1/40 della concentrazione normale, presi isolatamente ed in combinazione a due per due, a tre per tre, e nell'insieme dei quattro, sotto condizioni identiche, e miscelando i vari composti nelle 24 possibili combinazioni. Da queste esperienze è emerso che la calce ha un effetto depressivo nel potere anticrittogamico del CuSO_4 , effetto in parte neutralizzato dall'acido citrico, mentre il FeSO_4 è indifferente. Il dosaggio diretto del Cu endocellulare assorbito da cellule di lievito in soluzioni diluitissime di CuSO_4 (0,2 p.p.m.) con o senza 0,2 p.p.m. di ac. citrico e di ac. tartarico, ha mostrato che la presenza di ossiacidi in questione non aumentano il tenore di Cu assunto dalle cellule del fungo. Tali acidi sono invece attivi nell'aumentare la velocità di penetrazione del Cu nel citoplasma, secondo un ordine di grandezza di 40 : 1 (rispetto al CuSO_4) per l'acido tartarico e di 100 : 1 per l'ac. citrico.

Per quanto questo fenomeno sia di difficile interpretazione, allo stato attuale delle nostre conoscenze, gli autori pensano che gli ossiacidi agiscano aumentando la permeabilità cellulare normale del lievito rispetto ai Cu-ioni, e riportandosi all'ipotesi, già esposta in precedenza, di una modificazione del pH citoplasmatico, portante le proteine vicino al punto isoelettrico, onde spiegare il meccanismo di fissazione del Cu in due tempi successivi.

¹ Alinari E. (1943), *La Chimica*, 9 (3), 94-99.

² Ciferri R. e Baldacci E. (1944), *Atti Ist. Bot. Lab. Critt. Univ. Pavia*, V, 5 (1), 38-58.

Secondo una diversa ipotesi, si potrebbe invocare un caso particolare dell'equilibrio di Donnan ed il fenomeno dell'epittesi, ammettendo che i complessi Cu-citrici o Cu-tartarici possano penetrare nel citoplasma, ove l'anione sarebbe ossidato, secondo una catena di reazioni autoacceleratrici; dei dati plasmolitici ancora inediti, secondo studi del C.S.A., sarebbero favorevoli a quest'ultima ipotesi.

D'altro canto, è da tenere in considerazione il fatto che le foglie di vite assumono Cu dalle poltiglie Cu-citriche in misura chiaramente maggiore che dalla Poltiglia Bordolese e da ossicloruri a pari tenore di Cu. I già citati dati di Venezia, che ammetterebbero una penetrazione intrafogliare di Cu nel rapporto 8:1 tra poltiglia Cu-citrica e Poltiglia Bordolese (con un massimo di 32-40 mmgr. di metallo per cento grammi di foglie secche), sono probabilmente elevati, ma i dati analitici di accurate determinazioni effettuate nel C.S.A. confermano un maggiore contenuto di metallo, sia Cu che Fe.

In conclusione dunque, pare indubitato che la famiglia delle poltiglie Cu-citriche, ed in generale l'impiego di complessi Cu-citrici (a preferenza di quelli Cu-tartarici) quali anticrittogamici, sia in vantaggio sui fungicidi classici, ancorchè il chimismo di tali poltiglie sia complesso e allo stato attuale delle nostre conoscenze, delicato e male interpretabile.¹

Se già l'efficacia delle poltiglie Cu-citriche aventi l'8 % di Cu è maggiore di quella della Poltiglia Bordolese e di ossicloruri cuprici a pari tenore di Cu, si può pensare che una formula la quale, in base agli stessi principi, aumenti il Cu al 12-16 %, possa soddisfare le necessità di una difesa della vite contro medie e normali infestazioni di peronospora. È questa la prosecuzione della via già battuta ed il probabile, logico coronamento dell'opera a suo tempo intrapresa dal compianto Casale. Circa il meccanismo d'azione dei complessi Cu-citrici, sia per l'efficacia fungicida che per la indiretta efficacia sul metabolismo della pianta ospite, sarà compito degli studi futuri l'accertamento.²

¹ È in fondo, la presenza di ac. citrico quella che differenzia fondamentalmente le poltiglie Cu-citriche dalle poltiglie Cu-ferrose tipo Menozzi, note da tempo, e a torto trascurate. La poltiglia Cu-citrica a tenore ridotto di Cu (8 %) usata durante il periodo di guerra, contiene FeSO_4 parzialmente disidratato, gr. 1,2646; ac. citrico gr. 0,15 e CaCO_3 di defecazione sino a gr. 5, naturalmente oltre al CuSO_4 grossolanamente polverizzato. La poltiglia Menozzi conteneva 0,5 % di CuSO_4 e 0,5 % di FeSO_4 e Pratolongo U. (*Anticrittogamici ed insetticidi*, 2ª edizione, Roma, 1945); *La Chimica e l'Industria*, 24, 1942) attribuisce la maggiore efficacia delle poltiglie ai sali ferrosi alla maggiore adesività conferita loro dalla formazione di idrato ferrico, che resiste al dilavamento anche con H_2SO_4 al 2 % a freddo. Anche Alinari è di eguale opinione; ma pensa inoltre che nelle poltiglie Cu-citriche prenda origine un citrato doppio di Cu e Ca.

² Non crediamo sia il caso preoccuparsi della piccola percentuale di razze di vite apparentemente mal tolleranti la nebulizzazione con poltiglie Cu-citriche, ridotte in realtà a poche delicate razze di uve per lo più da tavola. Analoghi casi di intolleranza

BENTONITI POLIMETALLICHE

Lo studio delle bentoniti polimetalliche è stato eseguito, sinora, in scala di laboratorio od al più in scala semindustriale, e non si può ancora dire se porterà a risultati definitivi di qualche interesse.

Nel principio consiste nell'usufruire del potere di scambio — naturale od esaltato — delle argille bentonitiche per adsorbimento da soluzioni saline equilibrate di metalli pesanti, ad azione anticrittogamica, miscelando o no le argille saturate con composti insolubili di Cu al fine di aumentare il tenore in questo metallo.

Le bentoniti polimetalliche rappresentano dunque un'estensione dell'applicazione di Cu-bentoniti normali o supersaturate ottenute per adsorbimento, in vista della possibile coattivazione reciproca degli elementi all'azione fungicida, sia nei riguardi del fungo patogeno che — secondariamente e in via accessoria — allo scopo di indurre un assorbimento da parte delle foglie delle piante nebulizzate, degli stessi elementi ad azione micronutritiva.

Nelle esperienze che ci sono note, la H-bentonite era saturata con soluzioni a determinate concentrazioni di sali di Zn, Cd, Ag e probabilmente altri, mentre il Cu era miscelato alle bentoniti in forma di composti o complessi insolubili. In un'altra formula, più particolarmente rivolta alla micro-nutrizione minerale delle piante nebulizzate per via fogliare, la H-bentonite era saturata da soluzioni a determinate concentrazioni di sali di Zn, Mg, Fe, Mn, B, e forse altri, mentre il potere anticrittogamico è affidato alla miscelazione con sali insolubili di Cu.¹

ANTICRITTOGAMICI A BASE DI ZOLFO

La carenza di S per usi anticrittogamici, come s'è detto, si è fatta sentire in ritardo rispetto a quella del Cu destinato allo stesso fine. Si è già fatto notare che questo fatto fu tanto più grave in quanto alla mancanza di S corrisposero delle violenti epidemie di oidio della vite.

— benchè più raramente — si manifestano anche con altri complessi cuprici. La sintomatologia è mal definita e non del tutto costante. I caratteri più appariscenti, ma che possono manifestarsi in parte, si hanno nella consistenza delle foglie, che divengono papiracee, quasi « croccanti » al tatto, assumendo talvolta un colore verde molto scuro; ignificazione dei tralci talvolta ritardata; defogliazione in lieve anticipo sulla norma, ma qualche volta anche del tutto normale; ecc.

¹ Una particolare applicazione è quella di Cu-bentoniti per adsorbimento, a basso titolo di Cu, intimamente miscelate con arseniati insolubili (soprattutto arseniato di Pb) allo scopo di coadiuvare l'efficacia insetticida — ad es. nella lotta contro la tignola della vite, — una ridotta azione antiperonosporica.

Il potere di adsorbimento delle bentoniti è stato impiegato anche in insetticidi di contatto, ma questo argomento esula dal campo della nostra trattazione.

Un tentativo — del resto molto limitato — di sostituzione dello S con antioidici del tutto diversi si è avuto con il *permanganato di potassio*, approfittando delle ormai note proprietà antioidiche di questo ossidante. L'esito del tentativo è risultato parecchio dubbio, in quanto il tenore in permanganato — anche in ragione del costo e della grande difficoltà di trovare il prodotto — era probabilmente al disotto della soglia minima di efficacia. D'altro canto il tentativo non è di grande interesse, in quanto non si è cercato di perfezionare il prodotto se non per miscelazione con sostanze inerti onde aumentarne, per ragioni di commerciabilità, il peso in miscela per ettolitro. Una di queste sostanze — ma non la sola — è stata l'argilla bentonitica.

Il tentativo più originale — ma che non ci risulta sia stato adottato su scala commerciale — è quello dei cosiddetti *zolfi attivati* del Pirovano, che d'altronde sono stati studiati qualche anno fa. Egli parte dall'ammissione che l'elevazione della temperatura favorisca la attività dello S,¹ e all'uopo mescola allo zolfo fuso una percentuale notevole nerofumo, tornando a macinare la miscela solidificata. Questo S, che si presenta quasi nero e brillante, è atto ad essere irrorato anche in sospensione acquosa, allorchè mescolato con dei sospensivanti e bagnanti. L'autore dichiara che un trattamento effettuato a fine di aprile o al principio di maggio con una pompa irroratrice munita di agitatore meccanico (eventualmente con un secondo trattamento se ha piovuto entro il secondo giorno dall'irrorazione) l'oidio è vinto senza necessità di ulteriori trattamenti.

Per quanto l'idea sia ingegnosa, appare anche un poco semplicista nei riguardi dell'efficacia dello S, che oggi sappiamo complessa e non ancora chiarita nel suo meccanismo. Comunque, agli S attivati è mancato quel vaglio attraverso una larga sperimentazione di campagna che confermi l'asserto per cui tali S hanno un'azione antioidica almeno tripla rispetto allo S giallo ventilato.²

Ancorchè non entrati nell'uso su larga scala, sono stati ripresi i tentativi, oltrechè di produrre degli *zolfi pseudocolloidal*i a mezzo di mulini micronizzatori, dei veri *zolfi colloidal*i, a particelle di grandezza oscillanti intorno ai limiti di visibilità a mezzo degli ordinari microscopi, in mezzi tali che impediscano o riducano al minimo la loro aggregazione. Ma non è noto che in questo settore vi siano dei miglioramenti di particolare importanza.

Non sono entrati nell'uso, ma già sperimentati su varia scala, gli *zolfi*

¹ Il Pirovano, anzi, allo scopo di ottenere una massima efficacia dai trattamenti, ne determina il momento propizio sulla base di misure dell'irradiazione solare, anche per le miscele solfocupriche da lui proposte. Ciò anche per l'impiego che egli fa di poltiglie cupriche, sia del tipo Poltiglia Casale di cui in precedenza, che dell'acetato di Cu allo 0,5 % più un adesivante-bagnante.

² Cfr. Borzini G. (1945), *Terra e Sole*, 1 (2), 37.

bentoniti di fusione per l'uso sia in polvere che in sospensione acquosa opportunamente apprestata.¹

Una via originale, che sembra destinata a buon successo nella preparazione di S-bentoniti a moderato contenuto di S, si ha nei processi di preparazione per adsorbimento dei vapori di quell'elemento in sublimazione, col l'evidente forte economia di costo nella produzione di questo antioidico, in quanto può essere fabbricato in vicinanza delle cave, senza necessità di passare previamente attraverso la fase di raffinamento dello S. Tale processo, che non sembra ancora entrato nella fase industriale, porta alla produzione di *solfobentoniti d'adsorbimento* che ha caratteristiche diverse da quelle degli S-bentoniti per fusione, ma che rimangono ancora da studiare quasi completamente.²

Qualche tentativo di ottenere *zolfi misti di fusione* per macinazione del minerale con la sua ganga, fusione e molitura successiva, non pare aver dato risultati particolarmente incoraggianti, per le caratteristiche della ganga, generalmente calcareo-marnosa. Risultati migliori potrebbero aversi dalla elaborazione dello S su ganga argillosa, o dalle mescolanze S-argilla che forma il cosiddetto « saponigno » di Sicilia. Non sappiamo a che punto sieno le indagini sugli *zolfi-gessi di fusione* dei giacimenti italiani gessoso-zolfiferi.

Nessun notevole progresso pare essersi avuto nella produzione di *zolfi greggi macinati* (S e ganga moliti, o *solfotufi*) a vari tenori di S, i quali, superata la maggior parte delle diffidenze, stanno diffondendosi favorevolmente presso gli agricoltori.

Eguale, non sembra che siano stati realizzati dei progressi notevoli nei cosiddetti *polisolfuri secchi*, e nelle *miscele pulverulenti zolfo-calciche* con adesivanti di preparazione estemporanea.

POLTIGLIE SOLFOCUPRICHE

Un'altra linea di lavoro sulla quale sarebbe prematuro pronunziarsi, ma che pare aver dato risultati incoraggianti, è quella delle *poltiglie solfo-cupriche*, che fanno parte della categoria degli anticrittogamici polivalenti, studiate non solo secondo la linea tradizionale del 3 % di Cu, ma secondo

¹ Il già citato Borzini ricorda pure lo *S colloidale supportato da bentonite*, usato in polvere o in sospensione, che avrebbe un'attività fungicida assai elevata, senza dare luogo ad ustioni negli organi verdi delle piante, con un'adesività soddisfacente, un buon potere bagnante e un'ottima sospensività. Tali, preparati non ci sono noti direttamente.

² Uno studio italiano sperimentale, posteriore però alla serie degli studi nord-americani da MacDaniel A.^WS. (*Industr. Engin. Chem.*, **26** (3), 340, 1934) in merito alle *miscele solfoargillose* è quello di Giordani M. e Malquori A. (*Atti I Congr. Intern. Chim.*, **5**, 655, 1939).

tenori di quel metallo raggiungenti il 5-10 %, e realizzate, a quei che pare, in base ai lavori di Branas e Dulac, ecc.¹

Le poltiglie a bassissimo tenore di Cu (circa il 3 %) non rappresentano altro, forse, se non una variante dei soliti *zolfi ramati*, sostituendo alla semplice miscelazione dello S in polvere (molito o ventilato o sublimato) con un sale insolubile di Cu (ossicloruro monometallico o doppio, solfato basico, carbonato, idrato, ecc.) l'incorporazione di un sale insolubile di Cu alle poltiglie S-calciiche ed in generale ai polisolfuri. Preparazioni analoghe sono state eseguite mediante miscele alle S-bentoniti di cui in precedenza e, a quel che sembra, anche a S-pseudocolloidal, secondo processi non conosciuti. Il vantaggio di tali poltiglie S-cupriche sugli S ramati a pari tenori di Cu è connesso alla possibilità di effettuare irrorazioni alle piante, in luogo delle solite polverizzazioni (solforazioni).

Le poltiglie S-cupriche a basso tenore di Cu si effettuano per mescolamento estemporaneo di un sale solubile di Cu (generalmente CuSO_4) ai polisolfuri di Ca nelle proporzioni 0,2 : 1,5 : 100. Tali poltiglie paiono essere state usate su scala discretamente vasta, ma in regioni delimitate, cosicchè l'esperienza dei viticoltori è localizzata. Le poltiglie di cui in precedenza potrebbero rappresentare un reale progresso nei trattamenti invernali e primaverili-estivi degli alberi fruttiferi, ma anche su quelli di « routine » stagionale della vite, approfittando dal fatto che, in Italia, l'incidenza normale della peronospora è debole generalmente sino al maggio. I trattamenti per nebulizzazioni con poltiglie S-cupriche (più probabilmente con l'8-10 % di Cu invece che col 5 %) potrebbero forse sostituire il duplice trattamento separato con S e con Poltiglia Bordoiese a tenori di Cu inferiore alla formula usuale 1 : 1 : 100. Occorre in ogni modo tener presente la difficoltà delle possibili ustioni fogliari provocate dalle miscele S-cupriche, anche su razze sensibili di vitigni, e quelli inerenti alla possibile diversa efficacia dei differenti complessi i quali potrebbero formarsi in miscele del genere ²

Anticrittogamici vari

In questo settore di ricerche ci sono noti pochi saggi e generalmente infelici, o comunque non incoraggianti.

Un anticrittogamico il cui principio attivo era (o, piuttosto, avrebbe do-

¹ Cfr. Branas J. et Dulac J. (1934), *Rev. de Vit.*, (8), 73; Dulac J. (1935), *Progrès Agric. et Vitic.* (4), 345; Vinas J. (1935), *Rev. de Vitic.* (5), 325.

² Solo allo scopo di completare la rassegna ricordiamo le *miscele solfoziniche* ottenute da un sale di Zn (generalmente ZnSO_4) con S-bentonite di solito nel 40 % del sale con il 40 % di S-bentoniti al 50 % di S, eventualmente per lo ZnSO_4 partendo dalle calamine onde ottenere il sale grezzo di cui si è detto in precedenza. Queste poltiglie S-ziniche sono state ben poco studiate, ma hanno, probabilmente, i difetti inerenti il ridotto potere anticrittogamico dello Zn.

vuto essere) la *paraformaldeide*, nella presunzione che piccole quantità di aldeide formica liberantisi fossero capaci di prevenire l'infezione della peronospora, ha fallito del tutto al suo scopo.

Un anticrittogamico a base di ipocloriti, anche in presenza di ossidanti, poggiava sull'attività antiperonosporica del *cloro* liberantesi; in pratica, a concentrazioni tali da non ustionare le foglie di viti, era inefficace, e a concentrazioni dotate di attività antiperonosporica, ustionava in varia misura le foglie.

Ulteriori prove eseguite dal C.S.A. a mezzo di sostanze organiche legate al Cl, e liberanti lentamente Cl, del tipo clorammine, parrebbero più promettenti, ma occorre riuscire a conciliare la concentrazione utile per la lotta antiperonosporica (e fungicida in generale) con quella dannosa alle foglie nebulizzate, secondo un margine molto esiguo di sicurezza, e a condizione, inoltre, che sia possibile prolungare nel tempo l'efficacia della soluzione irrorata.

Anticrittogamici a base di fenoli hanno dato egualmente risultati del tutto negativi.

Non ci sembra opportuno discutere di altri tentativi, per lo più secondo formule non note, che egualmente non hanno avuto esito favorevole, o comunque non sono usciti dall'ambito della sperimentazione privata e parcellare.

CONCLUSIONI E RIASSUNTO

Non vi è dubbio che alla base dell'agricoltura italiana stanno le piante fruttifere e legnose, che già ne costituiscono l'aspetto fondamentale, con i suoi 4.000.000 di ettari di cultura a vite (specializzata e promiscua) e 400.000.000 di giornate lavorative, con i 2.000.000 d'ettari (specializzati e promiscui) a olivo, con i 300.000 ettari di sola cultura specializzata ad alberi fruttiferi (ed una promiscua poco meno che trenta volte maggiore), con la sua cultura agrumaria di 130.000 ettari, specializzata e promiscua.

Per queste culture (cui sarebbero da aggiungere quelle ortive con i 200.000 ettari, ed altre culture erbacee specializzate) non è azzardato prevedere che il futuro assetto dell'economia agraria italiana porterà ad un incremento, ciò che significa estensione della lotta contro i parassiti delle piante, ma che dovrà pure significare intensificazione di tale lotta, e conseguentemente incremento del costo unitario dei trattamenti protettivi e difensivi.

Disgraziatamente mancano dati globali attendibili sull'incidenza economica dei danni apportati alle culture di cui sopra nell'area italiana. Imitandoci alle malattie crittogamiche, e non tenendo conto del fabbisogno in zolfo (cui può far fronte completamente la produzione italiana, anche per

aumentate necessità) l'importazione di rame metallico per la difesa contro le malattie delle piante, può calcolarsi oggi, a circa 80.000 tonnellate che sarebbero destinate ad accrescersi per l'estensione e l'intensificazione della lotta anticrittogamica futura di cui in precedenza, qualora i tenori medi in rame metallico degli anticrittogamici rimanessero quelli che sono stati in passato. Questo peso, sempre sensibile nell'economia generale italiana, incide già notevolmente nel reddito della frutticoltura (e specialmente di quella specializzata), ma nel futuro potrebbe divenire gravoso col presumibile ridursi dei margini di guadagno da parte dei produttori in regime di concorrenza.

In conseguenza di ciò, qualunque sforzo inteso a ridurre il costo della difesa delle piante contro le malattie, tende ad essere una salvaguardia per il futuro delle culture arboree italiane più ancora che per il presente. Sotto questo punto di vista, la forzata esperienza italiana in fatto di anticrittogamici, effettuata durante il periodo di guerra, può dirsi veramente benefica, dato anche che, per le particolari condizioni meteoriche delle ultime annate, non è costata sensibilmente alla viticoltura italiana.

Questa relazione verte principalmente sui risultati conseguiti in Italia, particolarmente tra il 1940 e il 1945, allorchè la carenza prima, e la praticamente totale scomparsa del rame per uso anticrittogamico, poi, ha obbligato a ripiegare su complessi contenenti un sempre minor tenore di rame e su anticrittogamici acuprici (meno dell'1 % di rame o addirittura senza rame).

Tutte le nuove formule proposte partono, più o meno implicitamente, dalla constatazione che un'erogazione, costante nel tempo e nella concentrazione, di rame assumibile dal fungo della peronospora sulla foglia di vite, è sufficiente raggiunga la concentrazione di $3,10^{-6}$; il restante del rame insolubile rappresenta una più o meno problematica riserva per il futuro. Del rame solubile, oltre alla frazione effettivamente assorbita dal patogeno, una parte va perduta per dilavamento o per altre cause, mentre una parte viene assorbita dalla pianta trattata, ove può esercitare una azione che (a seconda della concentrazione e forse di altri fattori) va da esaltante il metabolismo dell'ospite (e quindi ad indirettamente ausiliare la protezione contro la peronospora) sino a depressiva.

Durante quattro anni, il Centro Studi Anticrittogamici di Pavia ha indagato l'efficacia di oltre quattrocento formule, presentate alla prova da ditte e privati, a contenuto di rame variabile tra l'1 e il 12 %, e di poco meno di trecento acuprici; di tutti questi preparati circa un centinaio sono giunti alla sperimentazione ufficiale in campo istituita dal Ministero dell'Agricoltura tra il 1941 e il 1945.

In riassunto, i risultati in generale emersi durante questo periodo sono i seguenti:

1) anticrittogamici contenenti meno dell'8 % di rame metallico, quale che possa essere la loro composizione, non danno garanzia di una suf-

ficiente difesa della vite contro epidemie d'intensità media normale di peronospora.

2) Alcuni degli anticrittogamici sperimentati durante il tempo di guerra e contenenti l'8 % di rame metallico, hanno un'efficacia anticrittogamica in generale — ed anti-peronosporica in particolare — decisamente superiore a quella della Poltiglia Bordolese a pari tenore di metallo attivo (0,3 : 0,3 : 100) e che si avvicina, ancorchè non in modo costante nè sempre sicuramente, a quella della classica Poltiglia Bordolese contenente l'1 % di solfato di rame (1 : 1 : 100).

Da ciò si deduce che, allo stato attuale delle nostre conoscenze, la Poltiglia Bordolese 1 : 1 : 100 non è stata superata dai prodotti preparati in tempo di guerra e contenenti rame nelle proporzioni di un terzo della poltiglia suddetta.

Ma vi è la fondata speranza che, potendosi aumentare il tenore del metallo attivo oltre l'8 % (e presumibilmente sino a un tasso incluso tra il 12 e il 16 %, corrispondente al rame contenuto in Poltiglie Bordolesi tra 0,3 : 0,3 : 100 e 0,6 : 0,6 : 100), senza modificare il complesso delle caratteristiche favorevoli presentate dagli anticrittogamici in questione, si possa per lo meno eguagliare l'efficacia della Poltiglia Bordolese classica 1 : 1 : 100.

Del resto è una tendenza quasi generale, manifesta anche fuor d'Italia (e pure in paesi possedenti rame), quella di diminuire la concentrazione di questo metallo nei trattamenti anticrittogamici, sia mediante la produzione di anticrittogamici a tenore ridotto di rame, che per la produzione di composti o complessi a tenori molto alti (sino al 50 % circa di Cu), ma impiegati in dosi tenui.

Tra le linee di lavoro più promettenti per il prossimo futuro, sono da segnalare le seguenti :

I) ANTICRITTOGAMICI UNIVALENTI.

1) *Anticrittogamici monometallici*. Solo quelli a base di rame sono veramente promettenti, e tra questi :

A) quelli *inorganici*, includenti : a) le cuprobentoniti in cui le argille bentonitiche vengono impiegate per il loro potere di scambio, e che hanno pregi di adesività, sospensività e costanza di erogazione del rame veramente eccezionale ; b) le poltiglie cuproammoniacali secondo formule perfezionate, per il facile e rapido assorbimento dei complessi werneriani.

B) quelli *organici*, tra i quali, in prima linea, i prodotti cuprici ad azione potenzializzata per l'addizione dei derivati dell'ossichinolina, i quali esaltano sensibilmente il potere fungicida del rame ; subordinatamente i complessi cuprotartrammonici, che rappresentano una via intermedia tra i complessi cuproammoniacali e quelli cuprocitrici.

2) *Anticrittogamici polimetallici*. Sono quelli che assieme al rame hanno altri metalli, e in prima linea il ferro e lo zinco tra i metalli pesanti.

Tra questi sono da ricordare : a) le poltiglie cuproferrocitriche, delle quali la Poltiglia Casale è stata il prototipo, che, secondo un delicato equilibrio, realizzano un rapido e tenace assorbimento del rame dei complessi cuprocitrici da parte del patogeno con il massimo di assorbimento del rame da parte delle foglie della pianta irrorata ; b) le bentoniti polimetalliche contenenti, oltre al rame, vari altri elementi (Fe, Mg, Zn, B, Mn, ecc.), ad azione complessa e non chiarita.

II) ANTICRITTOGAMICI POLIVALENTI. Sono da segnalare particolarmente gli anticrittogamici solfocuprici sia a base di polisolfuri che di zolfi colloidali, zolfi bentoniti e zolfi attivati, i quali mirano a realizzare un'economia nei trattamenti antioidici e antipierousporici.

Nel chiudere questa relazione è doveroso mettere in piena luce il contributo essenziale portato alla soluzione dei problemi concernenti gli anticrittogamici da tecnici e dirigenti delle industrie italiane, ciò ch'è incoraggiante per la vitalità delle industrie stesse. All'uopo più d'una tra tali ditte, ha creato ed attrezzato degli appositi laboratori specializzati di studio e di controllo, ed ha incoraggiato in ogni modo l'opera di studiosi anche al di fuori del loro ambito.

Si deve segnalare anche il contributo da loro apportato alla fondazione ed al funzionamento del Centro Studi Anticrittogamici di Pavia, che ne ha ricevuto il costante incoraggiamento, dotandolo in tal modo, col contributo del Ministero dell'Agricoltura e delle Foreste, di una moderna attrezzatura scientifica e sperimentale concernente lo studio e il controllo degli anticrittogamici.

È da augurare che quest'ausilio (a somiglianza di quanto si fa ormai nelle nazioni più avanzate, ove molto dell'onere dei laboratori di ricerca è sostenuto da enti o da privati altri che quelli pubblici) non venga a mancare nel futuro, ma anzi che la collaborazione si intensifichi, e dal campo tecnico volga pure verso quello delle indagini teoriche. Ciò non solo in vista delle possibili — spesso impensate ed inattese — applicazioni tecniche, ma per il fatto che tali indagini rappresentano un patrimonio di civiltà al quale tutte le nazioni debbono contribuire.

ORDINE DEL GIORNO SUL PROBLEMA DEGLI ANTICRITTOGAMICI.

Il Convegno Agrario italo-americano,

UDITO quanto pronunciato in argomento da diversi relatori nei riguardi degli anticrittogamici e più precisamente degli antiperonosporici;

RICONOSCIUTO il grande merito del compianto Prof. Casale nel segnare nuovi indirizzi nello studio e nella ricerca di mezzi atti a limitare il consumo del rame e che tale limitazione è di necessità attuale e lo rimarrà nel futuro;

TENUTO CONTO che la complessa sperimentazione sin qui compiuta sulle sostanze a rame ridotto o ridottissimo, se pure ha messo in luce prodotti ottimi come « surrogati », non ha indicato il vero « sostituto » della poltiglia bordolese, ma che per altro si può affermare per vecchissima pratica e conoscenza che prodotti a relativamente alto contenuto di rame, danno buone garanzie di difesa;

CONSIDERATO che con tali prodotti si realizza già una notevole economia nell'impiego del metallo;

RITIENE che le formule sinora studiate ed applicate possono essere suscettibili di ulteriori perfezionamenti e

FORMULA VOTI AFFINCHÈ a) da parte degli Istituti specializzati e degli industriali interessati sia mantenuto vivo e continuo il problema dello studio e della ricerca consolidando la collaborazione tra scienza ed industria già conseguita nel Centro per lo studio degli anticrittogamici di Pavia;

b) sia svolta da parte degli organi ufficiali di propaganda sin dalla prossima campagna, una ampia azione per indirizzare gli agricoltori verso l'uso di quei prodotti che consentano la suaccennata economia del metallo.

L'ordine del giorno è stato approvato all'unanimità dall'Assemblea.

Volume V

- Vol. V (322 pagg.), 1945-46. Completo con indice L. 450.—
- Vol. V (1) CIFERRI R., BALDACCI E., CAVALLI L., GALLO V. — Indagini tossicometriche sugli anticrittogamici. XI-XXII (pagg. 1-188), 1945 L. 250.—
- Vol. V (2) BALDACCI E. — Ricerche ed esperienze sulle malattie del riso: III-IV (pagg. 189-274) L. 120.—
- Vol. V (3) CIFERRI R. — Relazione sull'attività del Laboratorio Crittogamico, dell'Osservatorio Fitopatologico e del Centro Studi sugli Anticrittogamici durante gli anni 1944 e 1945 (pagg. 275-322) L. 80.—

Volume VI

- Vol. VI (1) CAVALLI L. — Contributo al problema del nucleo batterico. GHIDINI G. M. — Osservazioni biologiche sul *Lixus junci*, con descrizione di un nuovo parassita: *Anaphes Archettii* n. sp. ORSENIGO G. — Azioni biologiche dell'acqua attivata T (Piccardi) (pagg. 1-54), 1945 L. 70.—

Volume VII

- Vol. VII (1) CIFERRI R. — Note ecologiche sulla *Chara zeylanica* nella Repubblica Dominicana.
- I risi perennanti (*Oryza perennis* e *O. latifolia*) della Repubblica Dominicana.
 - Qualche esperienza ecologica sul *Maratrum cubanum* (Podestemonacee).
 - L'« habitat » e la micorrizia di alcune Burmanniacee della Repubblica Dominicana.
 - Saggio d'emerecologia sulle comunità agrestali delle regioni irrigue della Repubblica Dominicana (Antille) e del Benadir (Somalia Italiana), pagg. 1-96 L. 200.—

Volume VIII

- Vol. VIII (1) CIFERRI R. — Recenti progressi italiani nel campo degli anticrittogamici (pag. 1-42), 1946 L. 150

SUPPLEMENTI

(mimeografati)

- Vol. A CIFERRI R. — *Flora e vegetazione delle Isole italiane dell'Egeo* (pagg. 1-200), 1944 L. 200.—
- Vol. B *Index Generalis Actorum 1874-1941* (pagg. 1-37), 1944 L. 40.—

ESSICCATE E PUBBLICAZIONI DEGLI ISTITUTI

ESSICCATE

- GAROVAGLIO S. — *Bryotheca austro-italica*. Dec. I-XXX (1832-46) (esaurita).
GAROVAGLIO S. — *Lichenotheca italica*. Ed. I, dec. 25 (1836-44). Ed. II dec. 46 (1846-40) (esaurita).
GAROVAGLIO S. - MANDELLI P. — *Filices Provinciae Comensis* (1857) (esaurita).
BRIOSI G.-CAVARA F.-POLLACCI G. — *I funghi parassiti delle piante coltivate ed utili*. Fasc. I-XIX (1888-1926) (esaurita).
CAVARA F.-POLLACCI G. — *Fungi Longobardiae Exsiccati*. Pugilli I-VII (1892-1919) (i pugilli I-VI sono esauriti).
POLLACCI G.-NANNIZZI A. — *I miceti patogeni dell'uomo e degli animali*. Fasc. I-X (1922-30).
CIFERRI R. — *Mycoflora Domingensis Exsiccata*. Cent. I-III (1931-39). (Cent. IV in corso di pubblicazione).

PUBBLICAZIONI PERIODICHE

- Archivio Triennale del Laboratorio Crittogamico Italiano* (Direttore S. GAROVAGLIO), 5 volumi (1874-88) (il vol. I è esaurito).
Atti dell'Istituto Botanico e del Laboratorio Crittogamico
Serie II (Direttore G. BRIOSI) 18 volumi (1888-1921).
» III (» L. MONTEMARTINI) 3 volumi (1923-27).
» IV (» G. POLLACCI) 13 volumi (1929-42).
» V (» R. CIFERRI) vol. I (1943-44), vol. V (1945-46), vol. II-III-VI-VII e VIII (in corso di pubblicaz.).
Mycopathologia (Direttori R. CIFERRI e P. REDAELLI), vol. I-III (1941-43); vol. IV (1946) in corso di pubblicazione.
Archivio Botanico (Direttori R. CIFERRI e P. ZANGHERI). Serie III, 3 volumi (1941-43) (vol. XVII-XIX dalla fondazione; vol. XIX (1944-46) in corso di pubblicazione).
Trattato di Micopatologia Umana diretto da G. POLLACCI
Vol. I PERIN A. — *Le micosi polmonari e generalità sui miceti*, 1925, (esaurito).
Vol. II BOLOGNESI G., CHIURCO G. A. — *Micosi chirurgiche*, 1927, (esaurito).
Vol. III CAVARA V. — *Micosi oculari*, 1938 (esaurito).
Vol. IV NANNIZZI A. — *Repertorio sistematico dei miceti patogeni dell'uomo e degli animali*, 1934.
Vol. V REDAELLI P., CIFERRI R. — *Le granulomatosi fungine dell'uomo nelle regioni tropicali e subtropicali*, 1942.

Per cambi rivolgersi alla

DIREZIONE DEGLI ISTITUTI (Casella Postale 165) PAVIA

Per acquisti rivolgersi alla

Libreria Internazionale A. Garzanti S. A. (Palazzo Università) PAVIA

Prezzo del presente fascicolo L. 150